

Reacción de Cr(III) con un ligando multidentado

Juan Barbosa^{1,2*}, Alejandro Camacho^{1,3**}

Abstract

En la practica se realiza el estudio cinético de la quelación del Cromo (III) con EDTA con el propósito de encontrar la ley de velocidad y sus dependencias para este proceso, partiendo de los supuestos aportados por la literatura y realizando el análisis de los valores de absorbancia medidos, se encuentra que la velocidad de la reacción depende directamente de la concentración del cromo e inversamente con un orden de -0.32 ± 0.14 . Además se entrevén aplicaciones del cromo a la hora de estudiar en tiempos reducidos sistemas que dependan en su velocidad del pH de la solución debido a la alta sensibilidad de la estructura de los compuestos de Cromo y EDTA a la concentración de iones $[H]^+$ y a la alta estabilidad del cromo como ión $Cr^{(III)}$.

Keywords

Cinética, orden de reacción, pH, paso determinante de una reacción, Cromo.

¹Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

²Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

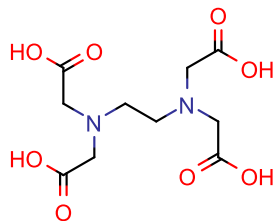
³Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

**Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

Introducción

El EDTA es un ligando bastante efectivo debido a su estructura [Esquema 1](#) y al efecto quelato, que junto con un precio medio en el mercado permite que tenga múltiples aplicaciones en la industria. Un ejemplo de esto es que el EDTA es utilizado como quelante de metales tanto en sangre como en hueso, muy útil en intoxicaciones con plomo, debido a que permite la eliminación del metal y el EDTA puede recuperarse por vía urinaria en un 99%, garantizando esto su eliminación causando efectos secundarios que desaparecen una vez se retira el tratamiento o aplicando en conjunto con otras sustancias o en forma de sal. También se utiliza como anti-coagulante en muestras de sangre, para ablandar aguas duras en productos de limpieza, como estabilizante y conservante en alimentos.



Esquema 1. Estructura del EDTA usado en el experimento.

La interacción entre una solución de complejo de Cromo y una solución de EDTA no es una reacción inmediata a temperatura ambiente y pH medio, provocando esto que las propiedades del complejo de Cromo adicionado se mantengan durante un tiempo tornándose

la coloración del mismo cada vez mas tenue a medida que es quelado por el EDTA, este proceso ocurre en el transcurso de algunos minutos. Es posible por tanto estudiar la cinética de esta reacción midiendo progresivamente la absorbancia de la muestra y con esto la concentración del producto en formación. En la literatura se encuentra que en esta quelación se presentan numerosos pasos y e intermediarios, sin embargo, es de interés en esta practica el paso determinante de la reacción que permite establecer la constante y la velocidad de la misma. Se espera que el cromo agregado sea completamente quelado por el EDTA debido al exceso del mismo y al considerable aumento de la entropía del sistema. Ocurriendo estereométricamente como se muestra en [Esquema 2](#).



Esquema 2. Reacción de quelación esperada.

De acuerdo a los estudios realizados por Randall E. Hamm [1] la velocidad del paso determinante de la reacción depende directamente de la concentración del cromo y es inversamente proporcional a la concentración de iones $[H^+]$, así propone [Ecuación 1](#), donde se espera que m sea 1 y que n sea negativo situación a comprobar durante la practica.

$$-\frac{d[Cr]}{dt} = \frac{d[CrEDTA]}{dt} = k[Cr]^m[H]^n \quad (1)$$

1. Metodología

Se prepara una solución de EDTA (ácido etilendiaminatetraacetato) a una concentración de 0.1 M en la que

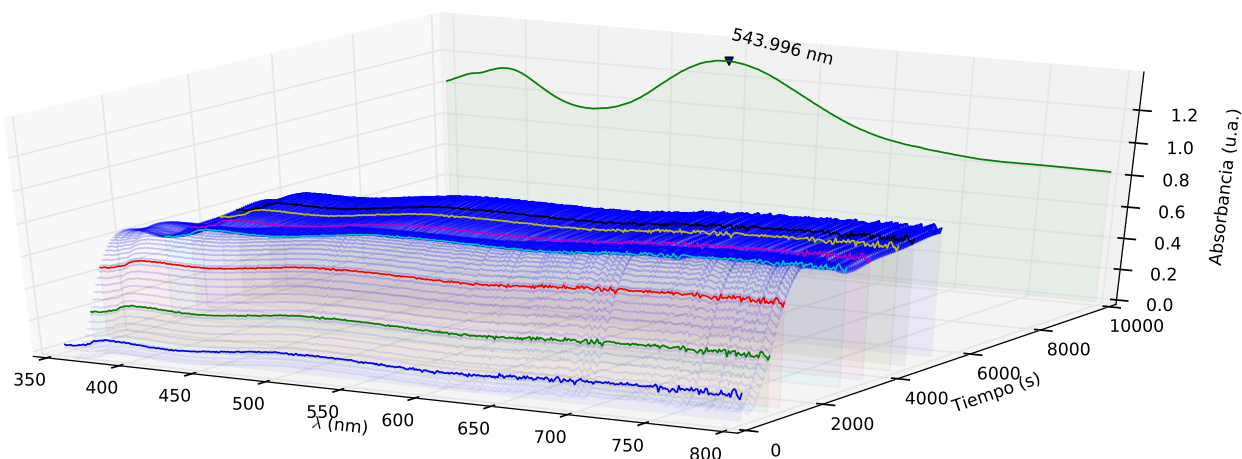


Figura 1. Progreso de la reacción a pH 3.51.

se varia el pH entre 3.49 y 3.6, sin perder de vista que el EDTA permanezca en solución y que este cambio provocara a su vez que el EDTA tenga mas o menos dientes libres [Figura 6](#). Además se prepara otra solución de tricloruro de cromo hexahidratado $\text{CrCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ a una concentración de 0.012 M, garantizando así que en la reacción el EDTA sea el reactivo en exceso.

Luego considerando el tiempo de inicio se mezclan 5 mL de cada solución y se realiza este mismo proceso con soluciones de EDTA a diferentes pH, tomando medida de la absorbancia periódicamente para determinar los cambios en la concentración del producto.

2. Resultados y Discusión

En la [Figura 1](#) se muestra la absorbancia del complejo de cromo con el EDTA en el rango visible a pH 3.51. Las líneas distintas de azul corresponden con los espectros medidos, mientras los azules corresponden con puntos obtenidos usando interpolación segmentaria cúbica. Lo anterior permite predecir el comportamiento en puntos intermedios, completando la información ausente. En la misma gráfica se puede observar el espectro del complejo en el tiempo $t = \infty$ en verde, con el cual se obtiene la longitud de onda de absorbancia máxima. El seguimiento a esta longitud se muestra en la [Figura 2](#) con los puntos verdes.

La [Ecuación 1](#) es una ecuación diferencial ordinaria de orden $m + n$. Adicionalmente tiene la forma de ecuación potencial, lo cual supone una ventaja importante a la hora de resolverla, dado que la integral de una potencia es analítica. Es importante notar que la misma se encuentra en función de la concentración del cromo libre. Para obtener la concentración de este en cualquier instante de tiempo resulta necesario aplicar la ley de Beer.

$$\epsilon = \frac{A(t)}{C_{[\text{CrEDTA}]}(t)b} \quad (2)$$

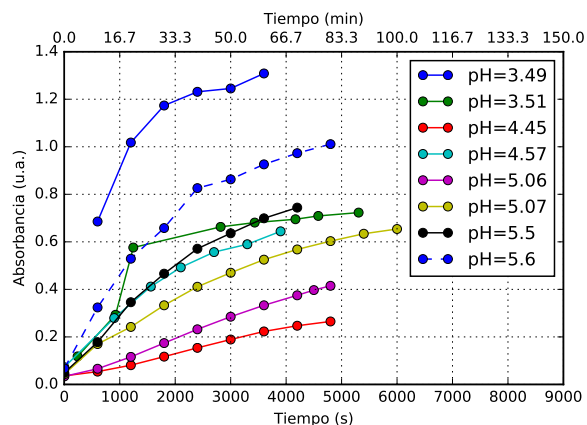


Figura 2. Progreso de la reacción siguiendo la absorbancia del complejo $\text{Cr}[\text{EDTA}]$ a distintos valores de pH.

Para $t = \infty$ se espera que todo el cromo (III) inicial se encuentre quelado con el EDTA. Por lo cual la concentración del complejo CrEDTA en el infinito es igual a la inicial de cromo (III). Reemplazando b por la longitud de la celda, y la absorbancia final se obtiene:

Tabla 1. Valores del coeficiente absorción molar.

pH	$\epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
3.49	515.7
3.51	433.3
4.45	412.3
4.57	389.7
5.06	492.0
5.07	418.0
5.50	420.7
5.60	420.7

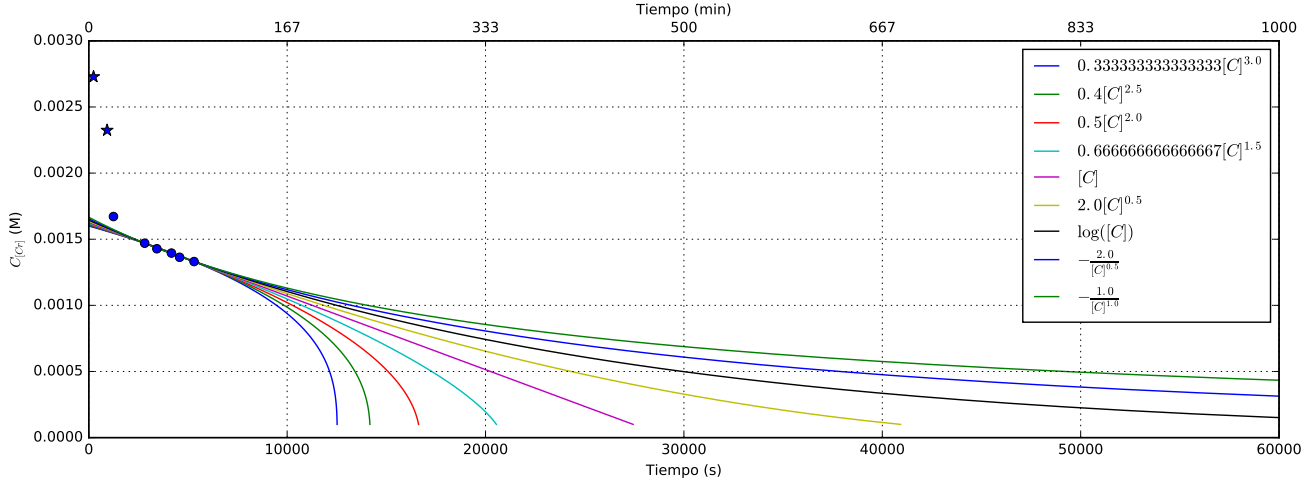


Figura 3. Comportamiento de los diferentes órdenes de reacción para el Cr(III) a pH 3.51, los valores marcados con estrellas se encuentran fuera de la tendencia.

La concentración en cualquier instante de tiempo de la especie libre de cromo se puede obtener si se tiene en cuenta la conservación de la masa:

$$C_{Cr}(t) = \frac{A(\infty) - A(t)}{\epsilon b} \quad (3)$$

Dado que ya se tienen los datos en términos de la concentración del Cr(III) es posible resolver la [Ecuación 1](#) a un pH constante, esto es con $K = k[H]^n$.

$$\frac{d[Cr]}{dt} = -K[Cr]^m \quad (4)$$

Separando la ecuación e integrando a ambos lados:

$$\int_{[Cr]_0}^{[Cr]} \frac{d[Cr]}{[Cr]^m} = F_m([Cr]) - F_m([Cr]_0) = -K(t - t_0) \quad (5)$$

Dependiendo del valor de m la función $F_m([C])$ tiene distintas formas. Las tres principales son:

$$\begin{aligned} F_0([C]) &= [C] \\ F_1([C]) &= \ln([C]) \\ F_2([C]) &= -1/[C] \end{aligned}$$

Usando un algoritmo en Python, de integración simbólica se realiza el ejercicio para z valores arbitrarios de m , los cuales en este caso particular oscilan entre $m = -2$ y $m = 2$. Los resultados se muestran en la [Figura 3](#). Existen dos consecuencias importantes que se pueden extraer de la gráfica. La primera es que conforme el orden de reacción aumenta las funciones adquieren comportamientos asintóticos para tiempos prolongados. Lo anterior implica que son propios de reacciones que alcanzan el equilibrio y que no consumen la totalidad de reactivo. Por otro lado los primeros dos valores señalados con estrellas se encuentran fuera de las tendencias.

Dada la capacidad de quelación del EDTA y el hecho que este se encuentre en exceso, resulta poco probable que la reacción alcance un equilibrio cuando aun existe cromo libre. Por lo cual el valor de m debe ser ≤ 1 . Por otro lado para los valores menores a 0 la velocidad de la reacción es inversa a la concentración del reactivo. Este caso no se observa experimentalmente, apesar que existe una diferencia de dos órdenes de magnitud entre la concentración de EDTA y el cromo.

Por estas razones se restringen los valores de m a mayores que 0 y menores o iguales a 1. En este rango, los menores residuos son alcanzados por $m = 1$. Al graficar $F_1([Cr])$ en función de $t - t_0$ se obtiene una recta cuya pendiente corresponde con $-K$ e intercepto $F_1([Cr]_0)$ como se muestra en la [Figura 4](#).

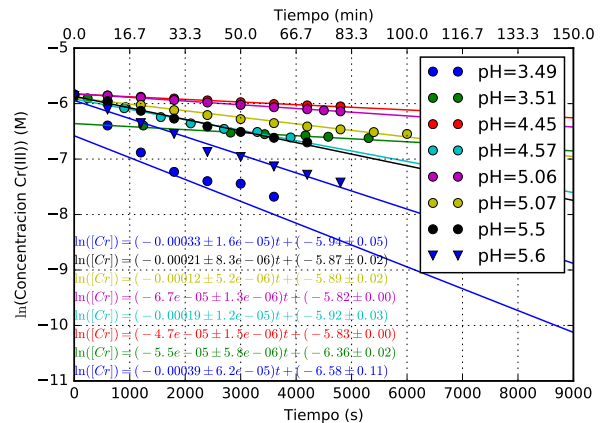


Figura 4. Progreso de la reacción en escala logarítmica, siguiendo la concentración de Cr(III).

Una vez obtenidos los valores de K se puede analizar el efecto del pH. Al aplicar logaritmo sobre K se obtiene:

$$\begin{aligned}\log_{10} K &= \log_{10} (k[H]^n) \\ \log_{10} K &= \log_{10} k - n\text{pH}\end{aligned}\quad (6)$$

Lo anterior es útil pues permite obtener el orden de reacción frente al hidrógeno y la constante de velocidad, al realizar una gráfica del logaritmo de K en función del pH. Usando la [Figura 5](#) se obtiene $n = -0.32 \pm 0.14$ y $k = (3.4 \pm 2.7) \times 10^{-6} \text{ M}^{0.32} \text{ s}^{-1}$, sin tener en cuenta el valor para $\text{pH} = 3.49$, el cual se encuentra fuera de la tendencia. En el caso del hidrógeno coincide con las expectativas para órdenes de reacción menores a cero como se observa en la [Figura 3](#).

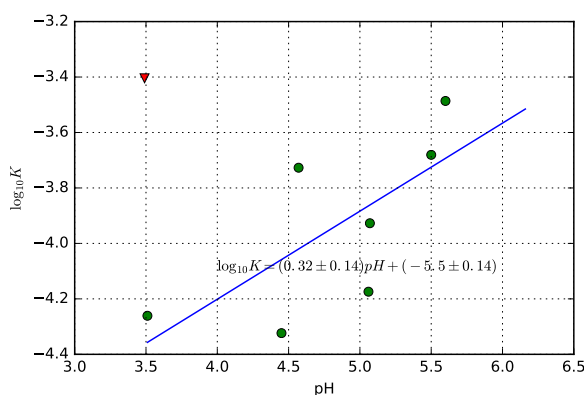


Figura 5. Obtención del orden de reacción para el hidrógeno.

Adicionalmente se puede predecir el comportamiento del hidrógeno si se tiene en cuenta que la capacidad de quelación del EDTA depende del número de dientes que tiene disponibles. En el caso de pH altos el número de dientes disponible es mayor, dado que los grupos carboxilos tenderán a estar deprotonados. Lo anterior teniendo en cuenta los valores de pK_a del EDTA [2].

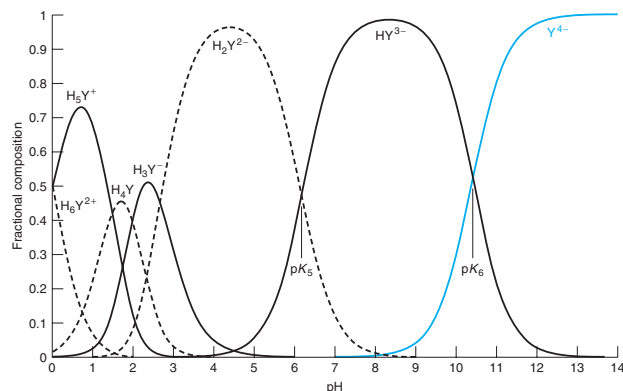


Figura 6. Composición del EDTA según el pH [2].

Lo anterior se observa fácilmente en la [Figura 6](#), en el caso de pH cercano a 3.5, la composición del EDTA

oscila entre un 20% con un único grupo carboxilo deprotonado y 80% con dos. Mientras que a pH 5.5 el 20% está compuesto por un único ácido protonado. Lo cual permite entender la diferencia de velocidades observadas por los compuestos a distintos valores de pH, así como también el orden de reacción obtenido para el hidrógeno. Si bien existe una diferencia considerable entre el orden reportado en la literatura y el obtenido [3], se debe tener en cuenta que las mediciones de pH se realizaron en equipos distintos, por lo cual no se pueden tratar como parte del mismo conjunto.

3. Preguntas

3.1 Derive la ley de velocidad integrada para una reacción de segundo orden del tipo:

$$\text{velocidad} = k[A][B] \quad (7)$$

La ecuación anterior corresponde a una reacción donde $A + B \rightarrow C$, la velocidad se encuentra en términos de C . Para obtener la ley de velocidad integrada es necesario considerar el progreso de la reacción, esto es que $[A] = [A]_0 - x$ y $[B] = [B]_0 - x$.

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

Aplicando los conceptos anteriores a la [Ecuación 7](#), separando variables e integrando:

$$\int_{x_0=0}^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_{t_0=0}^t dt \quad (9)$$

La parte izquierda se integra usando fracciones parciales, lo cual d

Reemplazando los valores por las concentraciones $[A]$ y $[B]$, y aplicando reglas de logaritmos se obtiene:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt \quad (11)$$

3.2 Cromo (III) es una especie extraordinariamente útil para la investigación de la cinética de reacciones. ¿Por qué es tan bueno?

El cromo es un elemento altamente reactivo, al existir en al menos seis estados de oxidación se abre la posibilidad a una gran variedad de estudios. El cromo además forma complejos estables con distintas especies. La composición de los complejos puede ser controlada con el pH, lo cual resulta útil, dado que es una propiedad sencilla de controlar en solución [4].

En este estudio en particular el cromo resulta útil porque en su estado de oxidación (III) se alcanza el punto de mayor estabilidad, como se muestra en la [Figura 7](#), garantizando que éste sea la fracción mayoritaria en disolución.

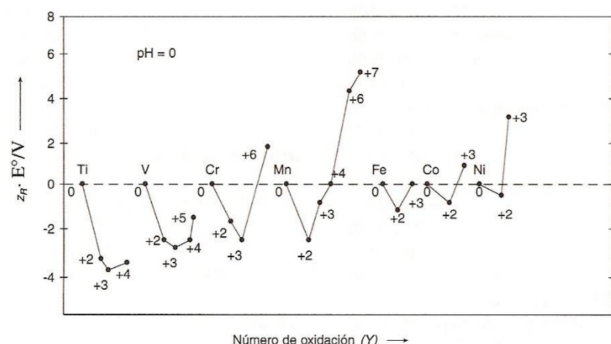


Figura 7. Estabilidad de los iones metálicos [4].

3.3 Con respecto a la pregunta anterior, ¿Por qué el cromo (III) estaría mala elección?

El cromo se encuentra clasificado como metal pesado, razón por la cual deben tomarse precauciones especiales en su manipulación, lo cual de una u otra manera restringe su uso [4].

4. Conclusiones

Usando un algoritmo de integración simbólica fue posible realizar una simulación para posibles leyes integradas de velocidad con órdenes poco comunes. A partir de esto y la información experimental fue posible concluir que el orden de reacción respecto al cromo es 1.

La determinación del orden de reacción para el hidrógeno se obtiene luego de analizar los datos obtenidos por distintos grupos del laboratorio. Dando un valor de -0.32 ± 0.14 . La constante de velocidad se determina en $(3.4 \pm 2.7) \times 10^{-6} \text{ M}^{0.32} \text{ s}^{-1}$.

Notas y Referencias

- [1] Hamm E. The Ethylenediaminetetraacetic Acid Complex with Chromium (III). *J Am Chem Soc.* 1953;609(4):5670–2.
- [2] Harris, D. C. Quantitative chemical analysis, 8th ed.; Freeman, W. H. Company: New York, 2010.
- [3] Hedrick, C. E. Formation of the chromium-EDTA complex: An undergraduate kinetics experiment. *Journal of Chemical Education*. DOI: 10.1021/ed042p479. Published Online: Sept 1965, 42 (9), 479.
- [4] Mousavi, Z.; Hosseinifar, A.; Jahed, V. Studies of adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(III) and Ni(II) removal by polyacrylamide. *Journal of the Serbian Chemical Society*. DOI: 10.2298/jsc110410172m. Published Online: 2012, 77 (3), 393–405.