

# CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE ETANOL POR Cr(VI)

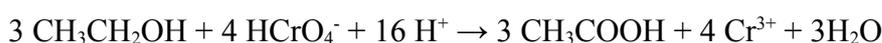


*La disminución en la concentración de bromo puede observarse como pérdida de color a medida que el tiempo transcurre*  
 $(Br_{2(ac)} + HCOOH_{(ac)} \rightarrow 2 Br^{-}_{(ac)} + 2 H^{+}_{(ac)} + CO_{2(g)})$

## Objetivos:

- Calcular el orden y la constante de velocidad de una reacción mediante el uso de datos medidos experimentalmente y conocimientos de cinética química.

## A. Reacción química en estudio



## B. Ley de velocidad propuesta

$$V = k \cdot [CH_3CH_2OH]^\beta [HCrO_4^-]^\alpha [H^+]^\gamma$$

$$V = k' [HCrO_4^-]^\alpha$$

$$k' = k [CH_3CH_2OH]^\beta [H^+]^\gamma$$

## C. Condiciones experimentales

**C.1. Propiedad medida:** Absorbancia

**C.2. Equipo empleado:** Espectrofotómetro

**C.3. Esquema de trabajo:**

Exp.	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,002 M / ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 M / ml	Etanol 0,4 M / ml	Etanol 0,8 M / ml
------	--	---	-------------------	-------------------

1	2	8	1	-----
2	1	9	1	-----
3	2	8	-----	1
4	1	9	-----	1

#### C.4. Parámetro cinético a determinar:

El orden de reacción en  $\text{HCrO}_4^-$  y en  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , la constante de velocidad  $k'$ , y la vida media  $t_{1/2}$  de la reacción para cada experiencia.

#### C.5. Método empleado para el análisis cinético:

Los órdenes (parciales y global) de una reacción y la constante de velocidad que la caracteriza sólo pueden ser obtenidos experimentalmente. Para lograr encontrar los valores de esos parámetros es necesario aislar cada uno de los componentes de la reacción. De esta forma, el etanol y el ácido sulfúrico están en concentraciones tan altas con respecto al ión cromato ácido que puede suponerse que éstas permanecen constantes durante la reacción. Es por ello que la reacción en estudio pasa a ser  $V = k' [\text{HCrO}_4^-]^a$  donde  $k' = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^b [\text{H}^+]^c$ .

Para poder calcular la constante de velocidad y el orden de una reacción, se intenta seguir su curso por medio del cambio de alguna propiedad física como puede ser presión, absorbancia, conductividad, índice de refracción, ángulo de rotación de la luz polarizada, pH, etc. En este caso, analizaremos la variación de absorbancia como una medida de la concentración de  $\text{HCrO}_4^-$  ya que el color de la solución cambia a medida que el  $\text{HCrO}_4^-$  se convierte en  $\text{Cr}^{3+}$ . Es importante aclarar que, en las condiciones de trabajo, puede considerarse que todo el cromo (VI) está como  $\text{HCrO}_4^-$ . Una vez medidos los valores de absorbancia para distintos tiempos, utilizaremos el método integral para calcular el orden de reacción respecto al ión cromato ácido y la vida media y, mediante cálculos matemáticos, obtendremos el valor del orden de la reacción respecto al etanol.

#### D. Resultados obtenidos:

Exp.	$C^\circ_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}/$ (M)	$C^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4}/$ (M)	$C^\circ_{\text{etanol}}/$ (M)	Orden [ $\text{HCrO}_4^-$ ]	Constante $k'$ (1/s)	Orden [Etanol]	$t_{1/2}$ (s)
1	$3,636 \cdot 10^{-4}$	2,919	0,0364	1	0,0436	1	3,97
2	$1,818 \cdot 10^{-4}$	3,273	0,0364	1	0,0286	1	6,06
3	$3,636 \cdot 10^{-4}$	2,919	0,0727	1	0,0737	1	2,35
4	$1,818 \cdot 10^{-4}$	3,273	0,0727	1	0,0844	1	2,05

#### E. Conclusiones

Como primera conclusión, creemos que el método utilizado para el análisis de la cinética de la reacción es eficaz ya que hemos podido determinar el orden de la reacción utilizando dicho método.

Algo importante que hemos notado, a partir del análisis de los resultados obtenidos para la vida media de la reacción, es que si bien la mayoría de las reacciones entre iones son muy rápidas, esta es una de las excepciones, ya que no sólo la vida media no toma un valor muy chico sino que además la velocidad de reacción es relativamente fácil de medir.

Como segunda observación, verificamos mediante el análisis de los gráficos de absorbancia en función del tiempo, que la velocidad instantánea de una reacción disminuye con el tiempo, es decir, en términos del gráfico, que la variación de absorbancia (y por ende concentración) para una reacción se hace mas pequeña a medida que se toman iguales intervalos para mayor tiempo transcurrido.

Para explicar los valores obtenidos para  $k'$  (cabe aclarar que esta  $k'$  no es en realidad la misma que la de la ley de velocidad planteada ya que se ha tenido en cuenta la absorbancia para su cálculo y no la concentración), dividiremos a las experiencias en dos grupos: la 1 y 2 por un lado (grupo 1) y la 3 y 4 por otro (grupo 2). Como se muestra en la tabla de resultados, los valores de  $k'$  para el segundo grupo son mayores que los del primero y la vida media es menor. Esto se debe a que en las reacciones del segundo grupo, el número de moléculas de etanol es el doble que en las reacciones del primer grupo. Cuanto mayor sea el número de moléculas de los reactivos, más fácilmente podrán colisionar y cuanto mayor sea el número de colisiones por unidad de tiempo, más probable será la realización de un choque eficaz que dé lugar formación de productos. Dentro del primer grupo, la disminución de  $k'$  y el aumento de la vida media puede explicarse también en función de la cantidad de moléculas: si bien en la segunda experiencia se agrega un ml. de ácido sulfúrico, el número de moléculas de  $K_2Cr_2O_7$  disminuye a la mitad. Esta importante disminución de Cr(VI) hace que sea “difícil” para las moléculas de etanol y  $H_2SO_4$  encontrar moléculas de  $K_2Cr_2O_7$  con las cuales reaccionar y que halla por ende una menor cantidad de choques efectivos. Además, al disminuir a la mitad la concentración de  $K_2Cr_2O_7$  dejando constante la de etanol, por ser una reacción de pseudo orden 1, es lógico que la velocidad disminuya a la mitad también. Por último, en el segundo grupo, observamos que la tendencia es la opuesta a la explicada para el primer grupo: al disminuir a la mitad la concentración de  $K_2Cr_2O_7$ , disminuyó la vida media de la reacción y aumentó la constante de velocidad. Más a modo de hipótesis que de conclusión (ya que nos sorprendió un poco ese resultado), creemos que esto se puede explicar de la siguiente manera: si bien disminuye la concentración del ión cromato ácido, debiendo traer como consecuencia un aumento de la vida media, al haber aumentado la concentración de etanol en este grupo, el exceso de ácido sulfúrico es menos significativo que en el caso anteriormente explicado, es decir que las moléculas que tienen la posibilidad de chocar con el  $K_2Cr_2O_7$  son menos que en la experiencia 2. De este modo, al haber más moléculas de etanol y ácido sulfúrico reaccionando, la posibilidad de que choquen una molécula de  $H_2SO_4$  y una de  $K_2Cr_2O_7$  es mayor. Comparando de otra manera las experiencias, la uno con la tres y la dos con la cuatro, observamos que al duplicarse la concentración de etanol dejando fija la del dicromato potásico, la vida media se redujo aproximadamente a la mitad, evidenciándose el orden 1 de la reacción respecto al etanol.

## F. Bibliografía

- Chang, R; “Química”, Mc Graw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V., Colombia, 2002.

## **Apéndice:**

### Concentraciones iniciales (C°)

Dado que es una cuenta que venimos realizando desde que comenzó el curso y además el procedimiento se repite para el cálculo de todas las concentraciones, incluiremos en este apéndice sólo el formato de la cuenta (ejemplificando con un caso).

Cálculo de la concentración inicial de  $K_2Cr_2O_7$  para la experiencia 1:

$$1000 \text{ ml sc} \rightarrow 0,002 \text{ moles } K_2Cr_2O_7$$

$$2 \text{ ml sc} \rightarrow 4 \cdot 10^{-6} \text{ moles } K_2Cr_2O_7$$

$$11 \text{ ml sc} \rightarrow 4 \cdot 10^{-6} \text{ moles } K_2Cr_2O_7$$

$$1000 \text{ ml sc} \rightarrow 3,636 \cdot 10^{-4} \text{ moles } K_2Cr_2O_7$$

### Constante k':

$$-\alpha k' = m \text{ (pendiente de la recta)}$$

$$k' = m / -\alpha$$

$$\alpha = 4$$

Experiencia 1:

$$k' = -0,1745 \text{ 1/s} / -4$$

$$k' = 0,0436 \text{ 1/s}$$

Experiencia 2:

$$k' = -0,1144 \text{ 1/s} / -4$$

$$k' = 0,0286 \text{ 1/s}$$

Experiencia 3:

$$k' = -0,2949 \text{ 1/s} / -4$$

$$k' = 0,0737 \text{ 1/s}$$

Experiencia 4:

$$k' = -0,3374 \text{ 1/s} / -4$$

$$k' = 0,08435 \text{ 1/s}$$

### Orden respecto a [Etanol]:

$$k'_2 = k [Etanol]_2^{\beta} [H^+]^{\gamma}$$

$$k'_4 = k [\text{Etanol}]_4^\beta [\text{H}^+]^\gamma$$

$$k'_2 = \frac{[\text{Etanol}]_1^\beta}{[\text{Etanol}]_3^\beta}$$

$$k'_4 = \frac{[\text{Etanol}]_3^\beta}{[\text{Etanol}]_4^\beta}$$

$$\ln(k'_2/k'_4) / \ln([\text{Etanol}]_2 / [\text{Etanol}]_4) = \beta$$

$$\ln(0,0286 \text{ 1/s} / 0,0844 \text{ 1/s}) / \ln(0,0364 \text{ M} / 0,0727 \text{ M}) = \beta$$

$$\beta = 1,56$$

$$k'_1 = \frac{k [\text{Etanol}]_1^\beta [\text{H}^+]^\gamma}{[\text{Etanol}]_3^\beta [\text{H}^+]^\gamma}$$

$$k'_3 = \frac{k [\text{Etanol}]_3^\beta [\text{H}^+]^\gamma}{[\text{Etanol}]_3^\beta [\text{H}^+]^\gamma}$$

$$k'_1 = \frac{[\text{Etanol}]_1^\beta}{[\text{Etanol}]_3^\beta}$$

$$k'_3 = \frac{[\text{Etanol}]_3^\beta}{[\text{Etanol}]_3^\beta}$$

$$\ln(k'_1/k'_3) / \ln([\text{Etanol}]_1 / [\text{Etanol}]_3) = \beta$$

$$\ln(0,0436 \text{ 1/s} / 0,0737 \text{ 1/s}) / \ln(0,0364 \text{ M} / 0,0727 \text{ M}) = \beta$$

$$\beta = 0,76$$

### Vida Media ( $t_{1/2}$ ):

Experiencia 1:

$$t_{1/2} = \ln(2) / \alpha \cdot k'$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / 4 \cdot 0,0436 \text{ 1/s}$$

$$t_{1/2} = 3,97 \text{ s}$$

Experiencia 2:

$$t_{1/2} = \ln(2) / \alpha \cdot k'$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / 4 \cdot 0,0286 \text{ 1/s}$$

$$t_{1/2} = 6,06 \text{ s}$$

Experiencia 3:

$$t_{1/2} = \ln(2) / \alpha \cdot k'$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / 4 \cdot 0,0737 \text{ 1/s}$$

$$t_{1/2} = 2,35 \text{ s}$$

Experiencia 4:

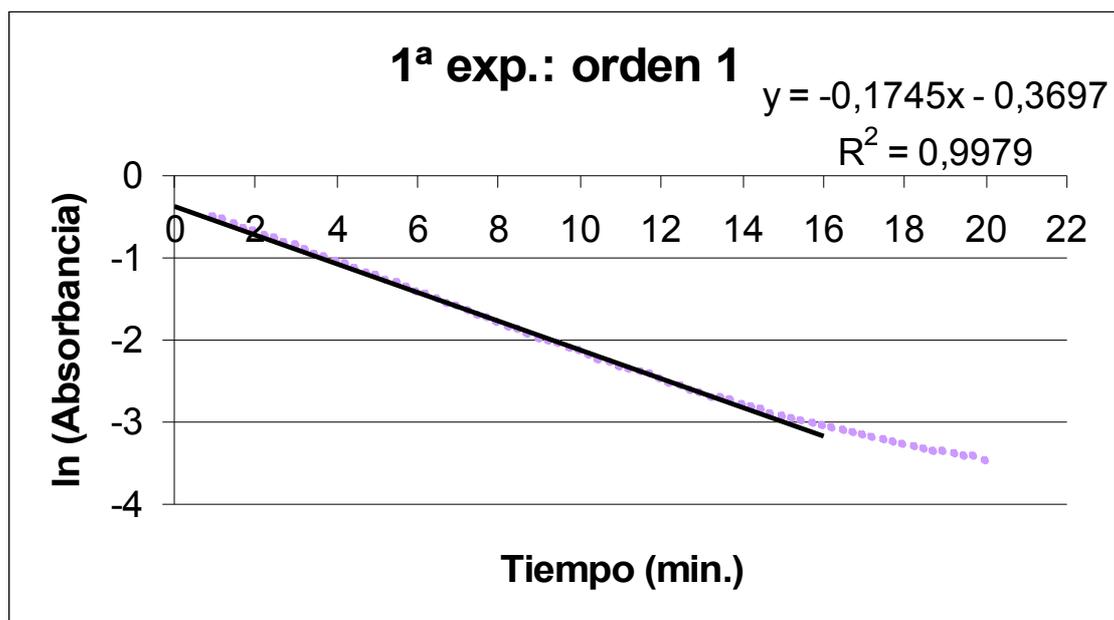
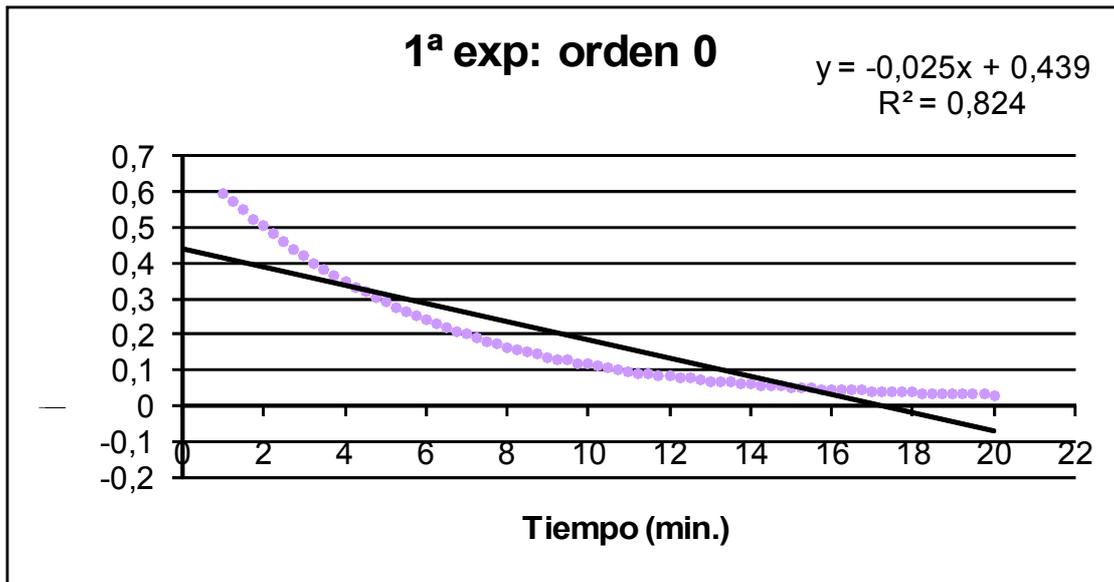
$$t_{1/2} = \ln(2) / \alpha \cdot k'$$

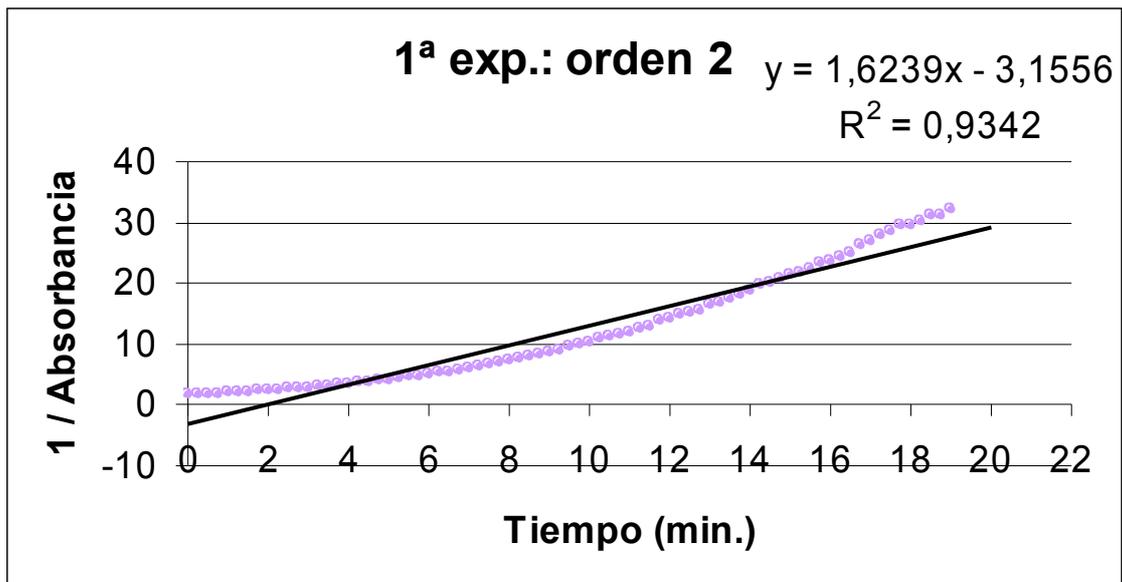
$$t_{1/2} = \ln(2) / 4 \cdot 0,0844 \text{ 1/s}$$

$$t_{1/2} = 2,05 \text{ s}$$

### Gráficos:

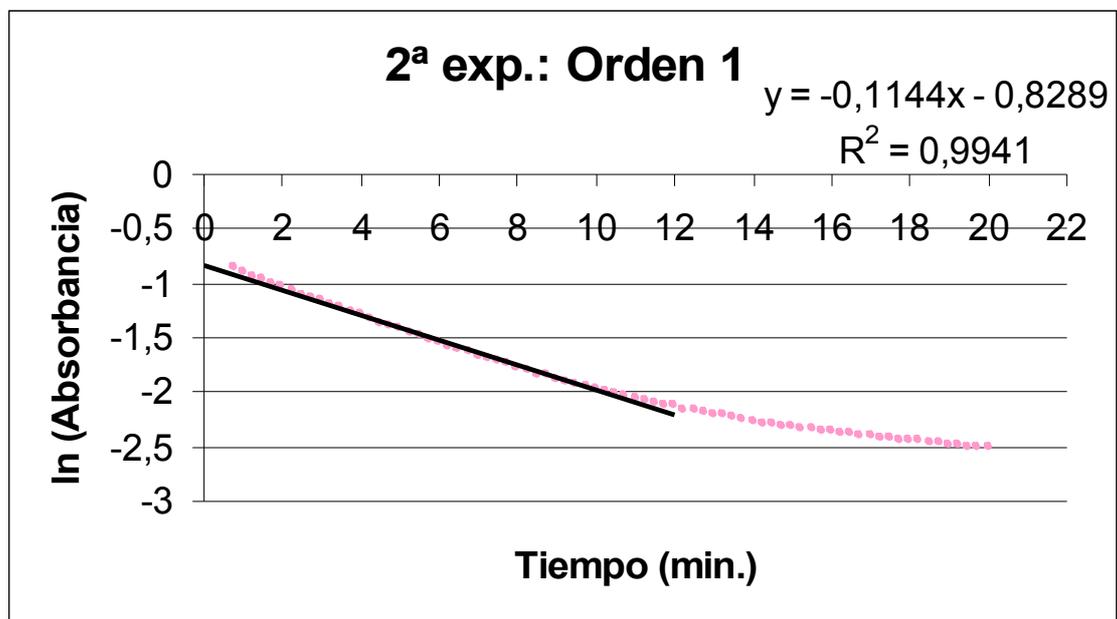
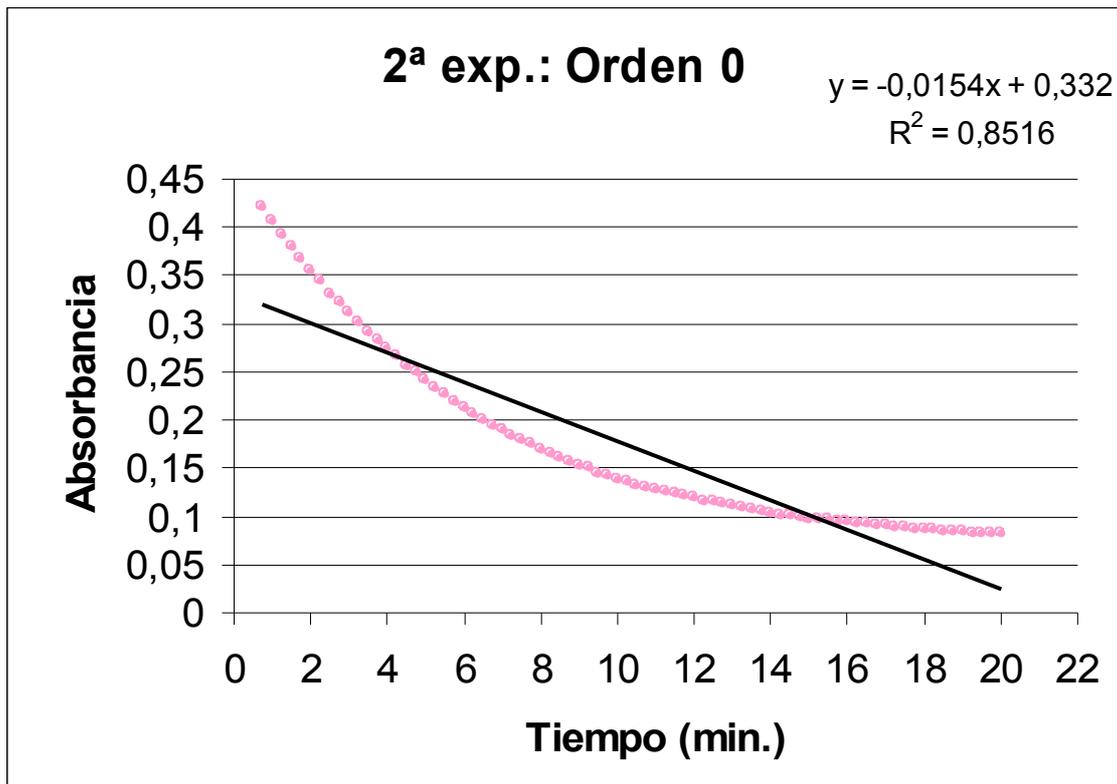
Primera experiencia:

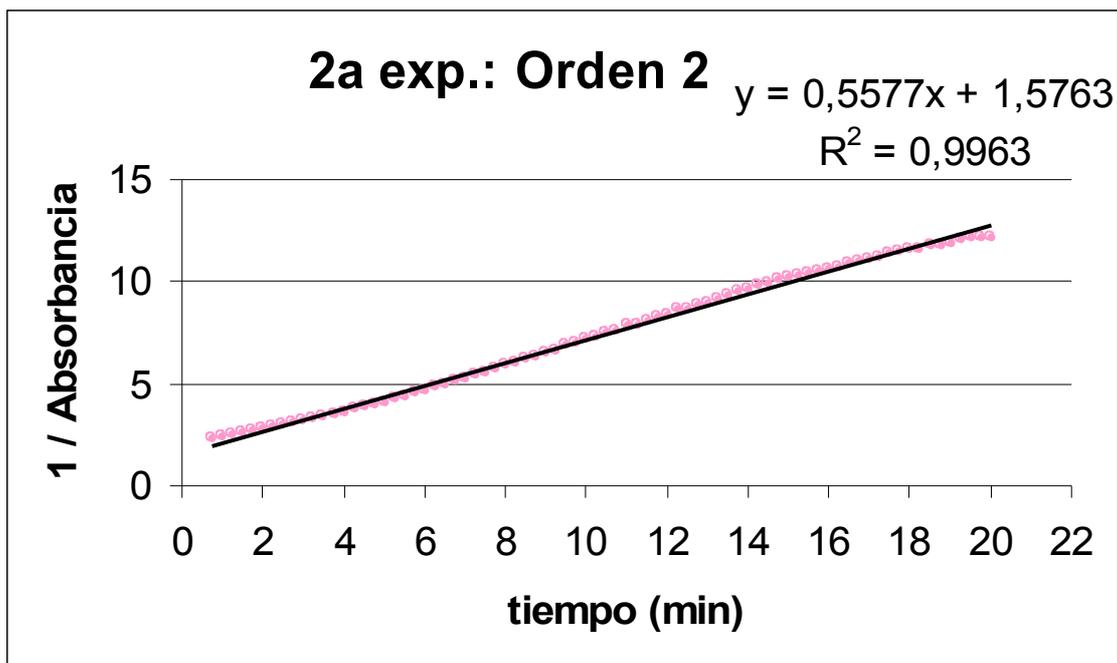




De estos tres gráficos, el que mejor aproxima a una recta es el de orden 1. Más allá de basarnos en nuestro criterio personal, en el sentido de la observación de las curvas graficadas, hay un parámetro que nos permite saber con exactitud cuál de estos gráficos se asemeja más al de una función lineal:  $R^2$ ; cuanto más cercano es este valor a el número 1, más cerca está la función de ser lineal.

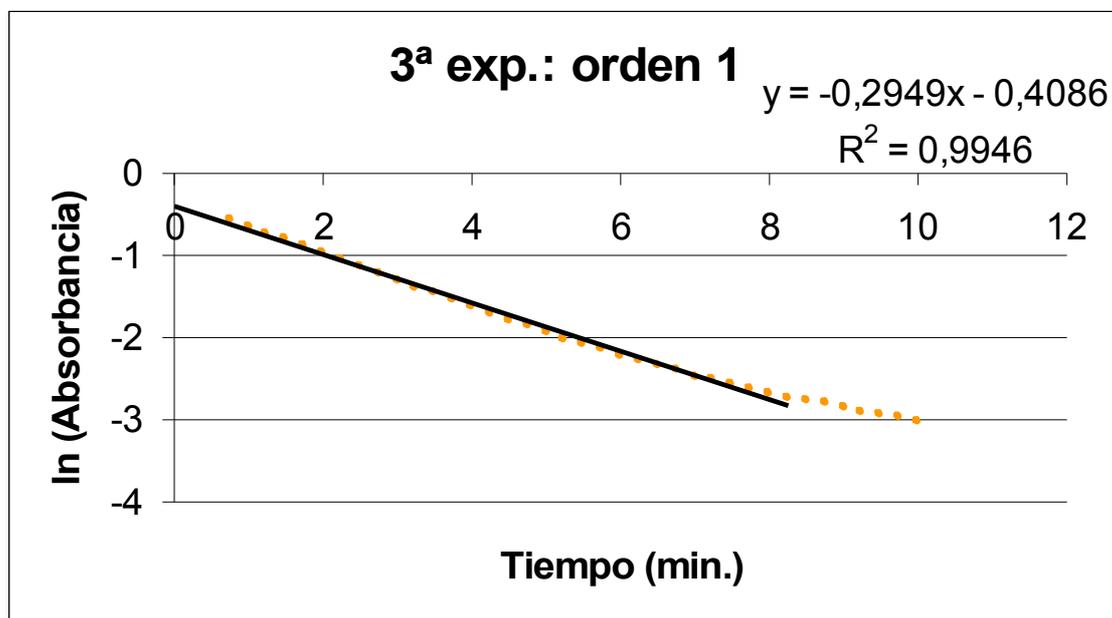
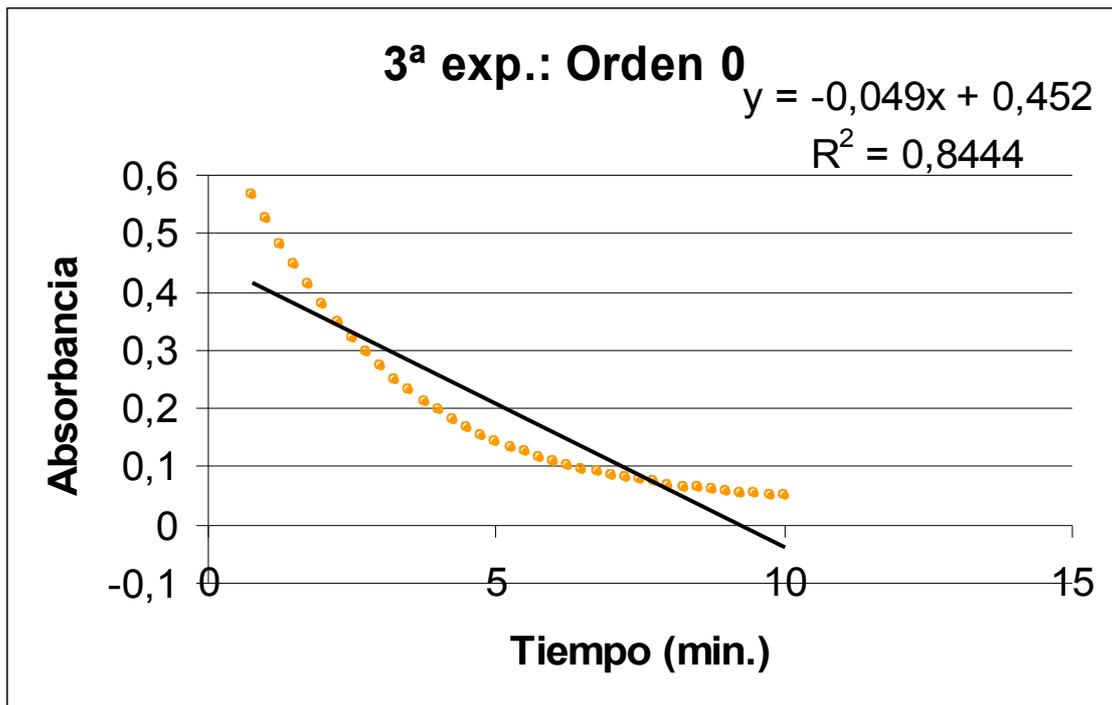
Segunda experiencia:

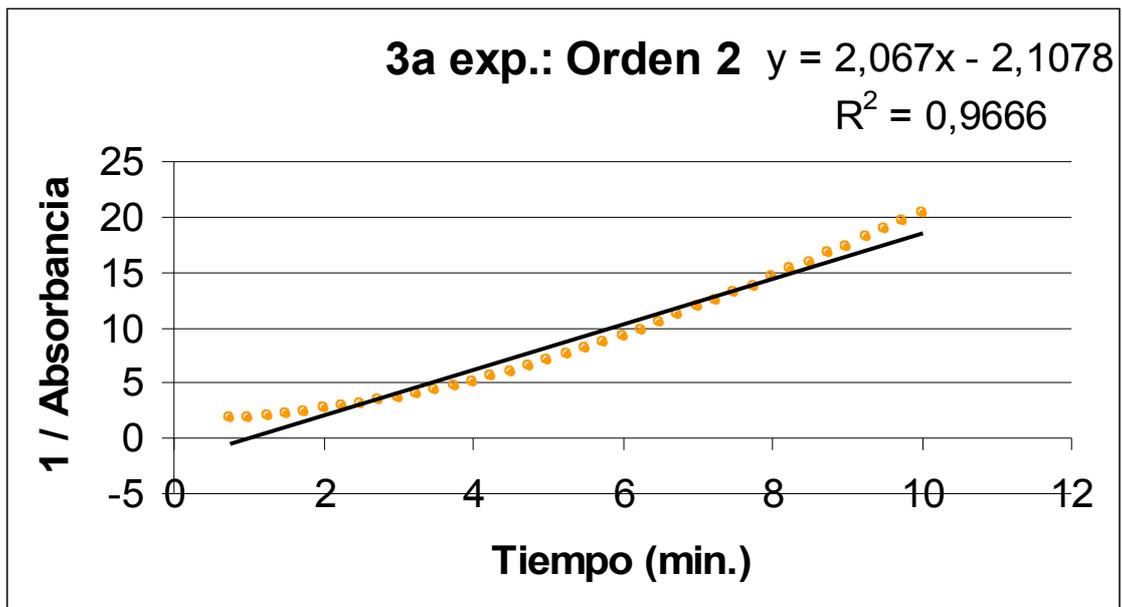




De estos tres gráficos, el que mejor aproxima a una recta es el de orden 2. Sin embargo, sabemos que el orden de la reacción debe ser el mismo en las cuatro experiencias ya que este no cambia con las concentraciones. Es por ello que a la hora de calcular  $k'$  utilizaremos el gráfico para orden 1.

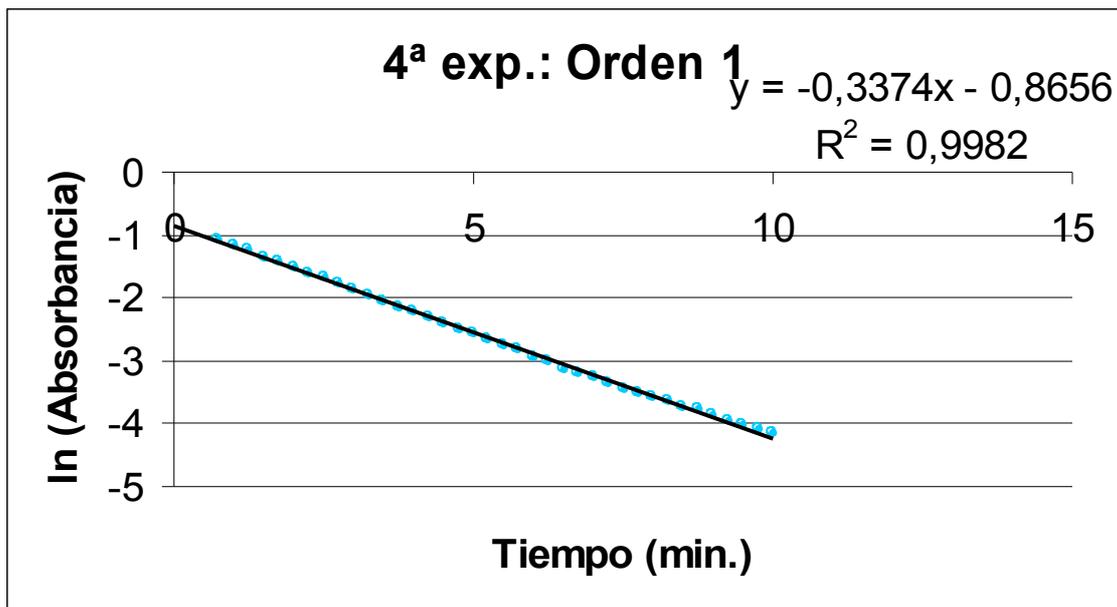
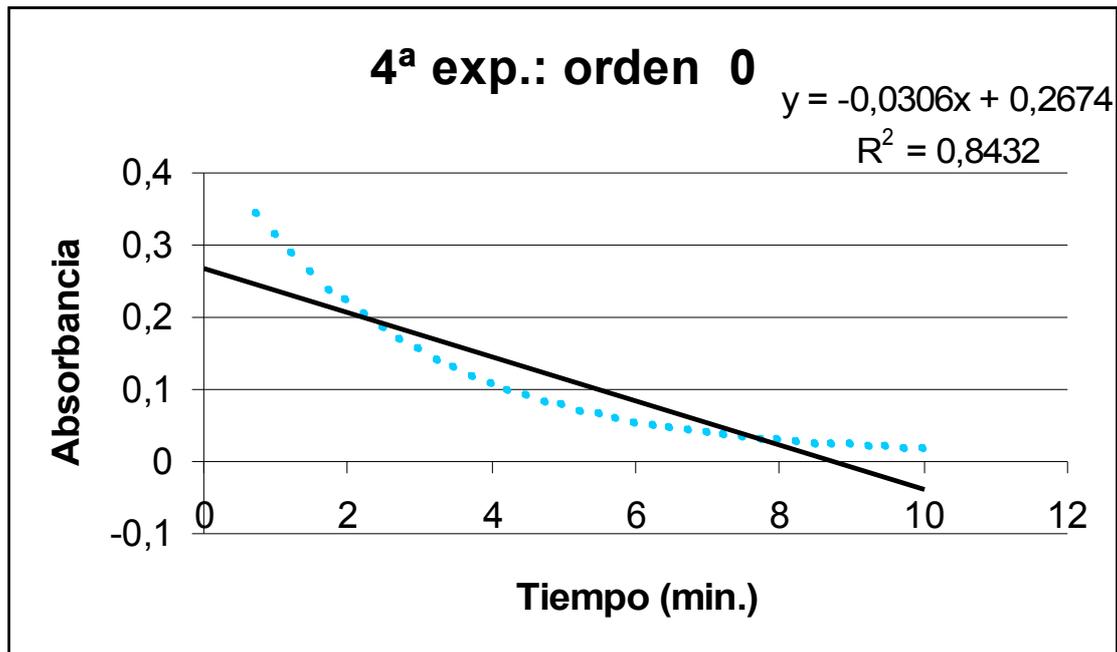
Tercera experiencia:

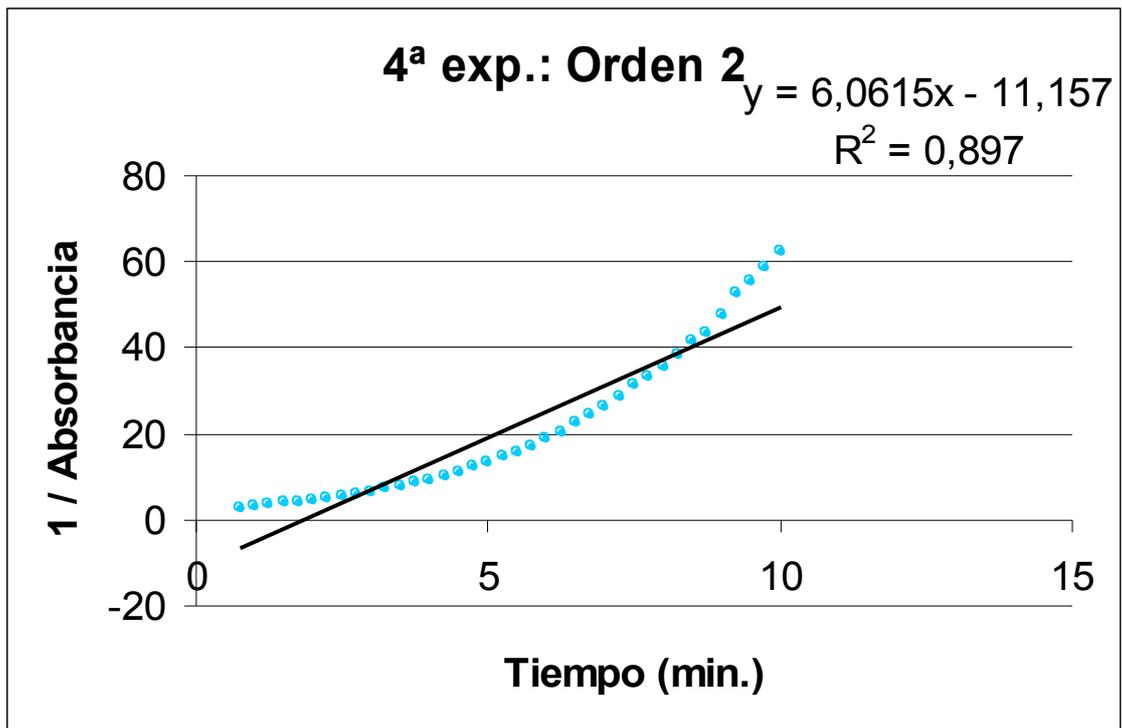




De estos tres gráficos, el que mejor aproxima a una recta es el de orden 1.

Cuarta experiencia:





De estos tres gráficos, el que mejor aproxima a una recta es el de orden 1.