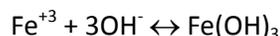


**Pauta Ejercicio 1.**

1. Una solución de descarte de un proceso hidrometalúrgico tiene un pH = 4,0 y contiene 0,2 M de ión férrico ( $Fe^{+3}$ ). Considerando el equilibrio de la reacción:



- a) Determine el pH a fijar en la solución para bajar la concentración de ión férrico ( $Fe^{+3}$ ) a  $10^{-3}$  M.  
b) Si se sube el pH de la solución a 5,0 y se deja que el sistema alcance el equilibrio, determine el pH y la concentración final de  $Fe^{+3}$  cuando se alcanza este equilibrio.

DATOS:  $K_s(Fe(OH)_3) = [Fe^{+3}]_{eq} \times [OH^-]_{eq}^3 = 1,58 \times 10^{-39}$ ;  $K_w = [OH^-]_{eq} \times [H^+]_{eq} = 1 \times 10^{-14}$

**SOLUCIÓN:**

a)

Sabemos que:

$$[Fe^{+3}]_{eq} = 10^{-3} M$$

$$k_s = [Fe^{+3}]_{eq} \times [OH^-]_{eq}^3 = 1,58 \times 10^{-39}$$

Luego,

$$[OH^-]_{eq} = \left[ \frac{1,58 \times 10^{-39}}{10^{-3}} \right]^{1/3} = 1,16 \times 10^{-12} M$$

$$pOH_{eq} = -\log[OH^-]_{eq} = -\log(1,16 \times 10^{-12}) = 11,9$$

$$pH_{eq} = 14 - pOH_{eq} = 2,1$$

b)

En equilibrio tenemos que:

$$k_s = [Fe^{+3}]_{eq} \times [OH^-]_{eq}^3 = 1,58 \times 10^{-39}$$

Y del balance de masa:

$$3 \times ([Fe^{+3}]_i - [Fe^{+3}]_f) = [OH^-]_i - [OH^-]_f$$

Luego, si el pH inicial es 5 y la concentración de partida de ión férrico ( $Fe^{+3}$ ) es igual a 0,2 M:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$(*) \quad [OH^-]_i = \frac{k_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} M$$

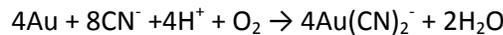
$$(**) \quad [Fe^{+3}]_f \times [OH^-]_f^3 = 1,58 \times 10^{-39}$$

$$3 \times (0,2M - [Fe^{+3}]_f) = 10^{-9} M - [OH^-]_f$$

Utilizando las dos ecuaciones de (\*\*) se obtiene que:

$$\begin{aligned} [OH^-]_f &= 1,99 \times 10^{-13} \\ [Fe^{+3}]_f &= 1,9 \\ pH_f &= 1,3 \end{aligned}$$

2. Mediante el proceso de cianuración es posible lixiviar minerales con contenido de oro según el esquema de reacción (a 25 °C):



Se sabe que la solución contiene inicialmente 0,04 M de  $CN^-$  y no contiene  $Au(CN)_2^-$ . Además, el pH es constante durante todo el proceso e igual a 12.

Determine la concentración de los iones  $CN^-$  y  $Au(CN)_2^-$  en el equilibrio.

DATOS:  $\Delta G^o(Au) = 0$ ;  $\Delta G^o(CN^-) = -37,6 \text{ kcal/mol}$ ;  $\Delta G^o(H^+) = 0$ ;  $\Delta G^o(O_2) = 0$ ;  
 $\Delta G^o(Au(CN)_2^-) = -50,8 \text{ kcal/mol}$ ;  $\Delta G^o(H_2O) = -56,7 \text{ kcal/mol}$ ;  $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot K$

### SOLUCIÓN:

- Primero:

Calculamos la energía libre estándar:

$$\Delta G^o = 4 \cdot \Delta G^o_{Au(CN)_2^-} + 2 \cdot \Delta G^o_{H_2O} - 4 \cdot \Delta G^o_{Au} - 8 \cdot \Delta G^o_{CN^-} - 4 \cdot \Delta G^o_{H^+} - \Delta G^o_{O_2}$$

$$\Delta G^o = 4 \cdot -50,8 + 2 \cdot -56,7 - 4 \cdot 0 - 8 \cdot -37,6 - 4 \cdot 0 - 0 = -15,8 \text{ kcal}$$

- Segundo:

Calculamos primero mediante energía libre el equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln \frac{[Au(CN)_2^-]^4}{[CN^-]^8 \cdot [H^+]^4} = 0$$

(Las concentraciones no indicadas son unitarias por tratarse de sólidos, agua y oxígeno a presión parcial igual a 1 atm)

El pH es 12 constante de manera que la concentración de protones es  $10^{-12}$  M.

Luego, se tiene que:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{R \cdot T}\right) \cdot [H^+]^4 &= \frac{[Au(CN)_2^-]^4}{[CN^-]^8} \\ \Rightarrow \frac{[Au(CN)_2^-]^4}{[CN^-]^8} &= \exp\left(\frac{15.800 \text{ cal/mol}}{1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{°K} \cdot 298 \text{ °K}}\right) \cdot (10^{-12})^4 \\ \Rightarrow \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} &= \exp(26,7)^{1/4} \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

Del balance de masa se tiene que:

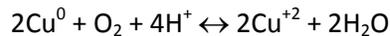
$$\begin{aligned} 2 \cdot ([CN^-]_i - [CN^-]_f) &= ([Au(CN)_2^-]_f - [Au(CN)_2^-]_i) \\ \Rightarrow 2 \cdot (0,04 - [CN^-]_f) &= ([Au(CN)_2^-]_f - 0) \end{aligned}$$

Luego, utilizando las dos últimas ecuaciones se obtiene el resultado buscado.

3. Se está analizando la factibilidad de disolver cobre metálico ya sea usando ácido, según la siguiente reacción:



, o usando ácido y oxígeno, según la siguiente reacción:



Para ver si estas reacciones son aplicables usted debe definir la factibilidad termodinámica de ocurrencia de estas reacciones en un reactor en que las actividades de todos los componentes es la unidad. Para ello, para cada reacción:

- Identifique las semi – reacciones básicas involucradas en cada caso (use tabla potenciales adjunta).
- Compare el potencial estándar de cada semi – reacción. Indique el sentido en que ocurrirá espontáneamente cada semi – reacción.
- Basado en lo anterior indique si las reacciones (1) y (2) ocurren espontáneamente hacia la derecha o no (tome el caso de actividades igual a la unidad). ¿Qué reactivo recomienda usar entonces?

**SOLUCIÓN:**

a)

Semi – reacciones involucradas:

- $$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0$$

$$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{H}_2$$
- $$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

b)

Potenciales estándar:

- $$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0 \quad (E^0 = 0,34 \text{ V})$$

$$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{H}_2 \quad (E^0 = 0 \text{ V})$$

$$\Delta E^0 = \mathbf{0,34 \text{ V}}$$
- $$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0 \quad (E^0 = 0,34 \text{ V})$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (E^0 = 1,229 \text{ V})$$

$$\Delta E^0 = \mathbf{0,889 \text{ V}}$$

Dirección en que ocurren las reacciones de manera espontánea:

- $$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^0 \quad (E^0 = 0,34 \text{ V})$$

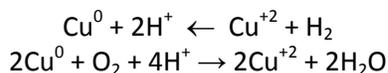
$$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \leftarrow \text{H}_2 \quad (E^0 = 0 \text{ V})$$

$$\Delta E^0 = \mathbf{0,34 \text{ V}}$$
- $$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (E^0 = 1,229 \text{ V})$$

$$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftarrow \text{Cu}^0 \quad (E^0 = 0,34 \text{ V})$$

$$\Delta E^0 = \mathbf{0,889 \text{ V}}$$

c)



Si nuestro interés es disolver cobre metálico entonces nos conviene el segundo esquema de reacción.

(Las actividades unitarias sirven para trabajar solamente con los valores de potencial estándar sin calcular los potenciales con ecuación de Nernst)