

Pauta Ejercicio 2.

1. Se desean disolver esferas de cobre de 5 mm de diámetro de modo de reducir su tamaño hasta 1 mm de diámetro. Considerando que un total de 10 esferas son tratadas con un baño de 0,1 l de un electrolito cuya concentración inicial de cobre es igual a 0,01 M, determine el potencial que se debe aplicar al sistema para conseguir la disolución deseada.

DATOS: $E^0_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,34 \text{ V}$; $\rho_{Cu} = 8,92 \text{ g/cc}$, $PA_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$; Reacción de disolución: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

SOLUCIÓN:

- **Masa de cobre disuelto a partir de las esferas**

Primero calculamos la variación en el volumen de las esferas:

$$V_d = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (D_{inicial}^3 - D_{final}^3) = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (5^3 - 1^3) \times 10^{-3} \text{ cc} = 0,065 \text{ cc}$$

El volumen total disuelto (10 esferas) corresponde a:

$$V_{d,total} = 10 \times 0,065 \text{ cc} = 0,65 \text{ cc}$$

Entonces la masa de cobre total agregada a la solución es:

$$m_{Cu} = \rho_{Cu} \cdot V_{d,total} = 8,92 \text{ g/cc} \cdot 0,65 \text{ cc} = 5,8 \text{ g}$$

- **Concentración de cobre final (en el equilibrio)**

Se tiene que la concentración final será determinada como:

$$[Cu^{+2}]_f = [Cu^{+2}]_i + \frac{m_{Cu}}{PA_{Cu} \cdot V_{solución}} = 0,01 \text{ M} + \frac{5,8 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l}} = 0,92 \text{ M}$$

- **Potencial que se debe aplicar para disolver la cantidad de cobre indicada**

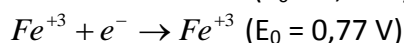
Por la ecuación de Nernst tenemos que: (reacción $Cu^{+2} + 2e^- \leftarrow Cu^0$)

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = E^0_{Cu^{+2}/Cu^0} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[Cu^{+2}]_f = 0,34 \text{ V} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log 0,92$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,339 \text{ V}$$

(Notar que está por sobre el potencial inicial a concentración de cobre 0,01 M: 0,28 V, lo que implica disolución del material esférico)

2. Se desea disolver chatarra de cobre utilizando ión férrico según las semi – reacciones:



Si se sabe que inicialmente se tiene una concentración de 35 g/l de Cu^{+2} y 20 g/l de Fe^{+3} y Fe^{+2} :

- Determine el potencial inicial de ambas semi – reacciones
- Determine la reacción global que ocurre y la concentración final de Cu^{+2} y Fe^{+3}/Fe^{+2} cuando se alcanza el equilibrio (especifique el potencial final y la fracción de cobre inicial disuelto)

DATOS: $PA_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$; $PA_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$; Temperatura de operación 25 °C

SOLUCIÓN:

a)

Potencial inicial de ambas semi – reacciones:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = E_{Cu^{+2}/Cu^0}^o + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[Cu^{+2}]_i = 0,34 \text{ V} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{35 \text{ g/l}}{63,5 \text{ g/mol}}$$

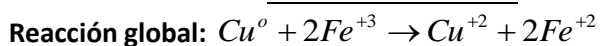
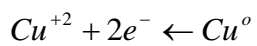
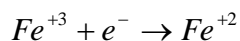
$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,332 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^o + \frac{0,0591}{1} \cdot \log \left[\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right]_i = 0,77 \text{ V} + \frac{0,0591}{1} \cdot \log \frac{20 \text{ g/l}}{20 \text{ g/l}}$$

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,77 \text{ V}$$

b)

- Reacción global



- Condiciones finales de proceso

Para calcular los valores finales de concentración (equilibrio) utilizamos dos ecuaciones:

- Equilibrio de potenciales

En el equilibrio los potenciales de las semi - reacciones asociadas al hierro y al cobre se igualan, entonces:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^o}^o + \frac{0,0591}{2} \cdot [Cu^{+2}]_f = E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^o + \frac{0,0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]_f}{[Fe^{+2}]_f}$$

La cantidad de cobre se mantiene en la solución, por lo cual:

$$[Fe^{+3}]_f + [Fe^{+2}]_f = \frac{40 \text{ gpl}}{55,8 \text{ g/mol}} = 0,72 \text{ M} \Rightarrow [Fe^{+2}]_f = 0,72 \text{ M} - [Fe^{+3}]_f$$

Entonces:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^o}^o + \frac{0,0591}{2} \cdot \log [Cu^{+2}]_f = E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^o + \frac{0,0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]_f}{0,72 \text{ M} - [Fe^{+3}]_f} \quad (1)$$

- Balance de masa

De la estequiometria de la reacción global se sabe que cada un mol de ión cúprico (Cu^{+2}) generado se consumen dos moles de ión férrico (Fe^{+3}), entonces:

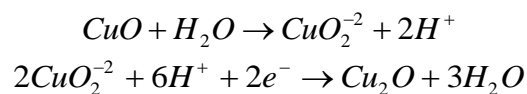
$$2 \cdot ([Cu^{+2}]_f - [Cu^{+2}]_i) = [Fe^{+3}]_i - [Fe^{+3}]_f$$

Entonces:

$$2 \cdot \left([Cu^{+2}]_f - \frac{35 \text{ g/l}}{63,5 \text{ g/mol}} \right) = \frac{20 \text{ g/l}}{55,8 \text{ g/mol}} - [Fe^{+3}]_f \quad (2)$$

Con uno y dos se despejan las concentraciones de ión cúprico e ión férrico obteniéndose los resultados buscados. **(El determinar los valores numéricos es necesario en ejercicios y controles)**

3. Considere las reacciones siguientes que ocurren a 25° C:



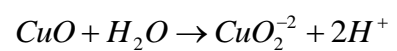
Se desea que usted determine las rectas asociadas a éstas reacciones en el diagrama de Pourbaix de los compuestos de cobre. Para ello se le informa que la concentración de todos los iones de cobre presentes en la solución es igual a 1,0 M, y se le otorgan los datos presentados a continuación:

DATOS: $F = 96.500 \text{ C/mol-eq.}$ $R = 8,314 \text{ J/mol-}^\circ\text{K}$

Elemento o Compuesto	G^0 [kJ]
CuO	-129,791
Cu_2O	-146,119
CuO_2^{-2}	-183,801
H^+	0,00
H_2O	-237,337

SOLUCIÓN:

En primer lugar se observa que la primera reacción es molecular y la segunda del tipo REDOX (involucra electrones). Entonces, para el primer caso calculamos constante de equilibrio y para el segundo caso potencial de oxidación/reducción.



$$\Delta G^o = G_{\text{CuO}_2^{-2}}^o + 2 \cdot G_{\text{H}^+}^o - G_{\text{CuO}}^o - G_{\text{H}_2\text{O}}^o = -183,801 + 2 \cdot 0 - (-129,791) - (-237,337)$$

$$\Delta G^o = -291,347 \text{ kJ}$$

En el equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{CuO}_2^{-2}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{CuO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 0$$

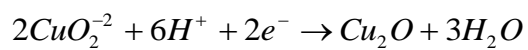
Entonces,

$$\ln \frac{[\text{CuO}_2^{-2}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{CuO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = -\frac{\Delta G^o}{R \cdot T} = \frac{291.347 \text{ J}}{8,314 \text{ J/mol-}^\circ\text{K} \cdot 298\text{K}} = 117,6$$

Luego, para las concentraciones de iones iguales a 1 M:

$$[H^+]^2 = \exp(117,6) \Rightarrow 2 \cdot \log[H^+] = \log(\exp(117,6))$$

Así se obtiene un valor de pH ($-\log[H^+]$) constante, lo que representa una recta vertical constante en el diagrama de Pourbaix. **NOTA: El valor que da de pH según estos cálculo está fuera del rango 0 – 14 (da 25,5), lo que se asocia a errores en los datos... Se verificará en el control que los resultados sean consistentes con la teoría... De todos modos lo que cuenta en este ejercicio es que se haya desarrollado correctamente el cálculo pedido**



$$\Delta G^o = G_{Cu_2O}^o + 3 \cdot G_{H_2O}^o - 2 \cdot G_{CuO_2^{-2}}^o - 6 \cdot G_{H^+}^o = -146,119 + 3 \cdot -237,337 - 2 \cdot (-183,801) - 6 \cdot 0$$

$$\Delta G^o = -490,528 \text{ kJ}$$

En este caso utilizamos la ecuación de Nernst. En primer lugar calculamos E^o que corresponde a:

$$E^o = -\frac{\Delta G^o}{n \cdot F} = \frac{490.528 \text{ J/mol}}{2 \cdot 96.500 \text{ C/mol}} = 2,54 \text{ V}$$

Entonces,

$$E = E^o + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[Cu_2O] \cdot [H_2O]^3}{[CuO_2^{-2}]^2 \cdot [H^+]^6} = 2,54 \text{ V} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^6}$$

$$E = 2,54 \text{ V} + 0,177 \cdot pH$$

Que corresponde a una recta de pendiente positiva en el diagrama de Pourbaix con coeficiente de posición 2,34 V.