

Clase Auxiliar 2: Ecuación de Nernst

PROBLEMA N° 1

Se tiene una solución de sulfato de cobre cuya concentración es de 0,5 M de Cu^{+2} a 25 °C.

- a) ¿Cuál es la concentración final de Cu^{+2} si se aplica un potencial de 0,0 V c/r al electrodo de referencia Ag/AgCl? ¿El cobre se depositó o se disolvió?
- b) ¿Cuál es la concentración final de Cu^{+2} si se aplica un potencial de 0,248 V c/r al electrodo de referencia SCE (Standart Calomel Electrode)? ¿El cobre se depositó o se disolvió?

SOLUCIÓN:

a)

El primer paso es determinar el potencial de equilibrio inicial cuando aún no se ha aplicado un potencial externo que genera disolución o depositación del cobre.

Nuestra reacción en estudio será entonces:



Sabemos que el potencial estándar de ella es 0,34 c/r EHE y que el potencial del electrodo de referencia Ag/AgCl = 0,20 c/r EHE.

El potencial de equilibrio de acuerdo a la ecuación de Nernst es:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{Reactivos}]}{[\text{Productos}]} \right)$$

, siendo E° el potencial estándar de la semi – reacción en estudio (V), R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{°K}$), T la temperatura a la que ocurre el proceso (°K), n el número de electrones involucrados en la semi – reacción de interés, y F la constante de Faraday ($96.500 \text{ coulomb/mol-eq.}$).

Luego, para la reacción (1) a 25 °C se tiene que:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{\circ}]} \quad 1$$

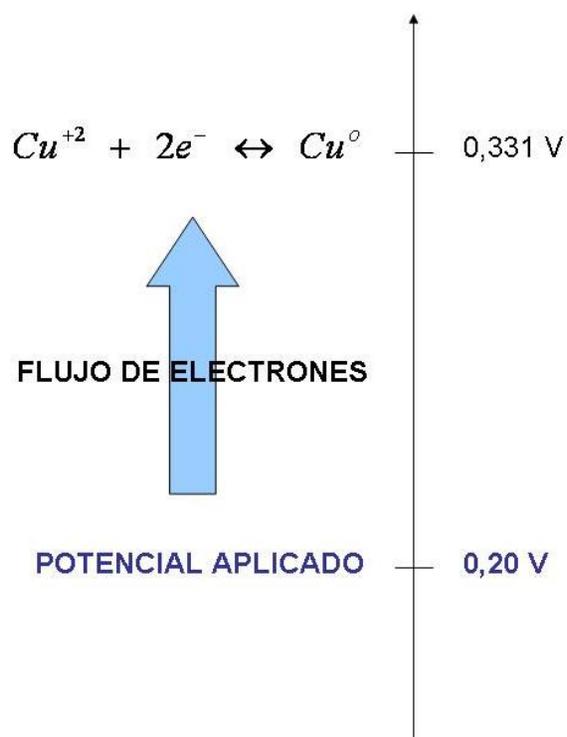
¹ Ojo con el cambio de base de ln a log: $\ln(x) = 2,3 \cdot \log(x)$

$$\Rightarrow E = \left(0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{0,5}{1} \right) V$$

$$\Rightarrow E = 0,331 V$$

Ahora, si aplicamos un potencial de 0,0 V c/r al electrodo de referencia Ag/AgCl, significa que estamos aplicando un potencial de 0,20 V c/r al EHE (es decir, movemos nuestro origen de referencia del 0 V EHE a 0,20 V sobre él).

Luego, en una escala de potenciales podemos representar este proceso como sigue:



Lo que significa que el cobre se deposita según la reacción:



La concentración final de cobre se obtiene imponiendo el equilibrio en el sistema. Dado que el potencial aplicado es fijo e igual a 0,20 V, el potencial de la reacción disminuirá (dada la disminución de la concentración de cobre en solución) hasta alcanzar este valor.

Entonces, en el equilibrio la ecuación de Nernst quedará como:

$$0,20 V = \left(0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{[Cu^{+2}]}{1} \right) V$$

, de donde se obtiene:

$$\boxed{[Cu^{+2}]_f = 1,83 \times 10^{-5} M}$$

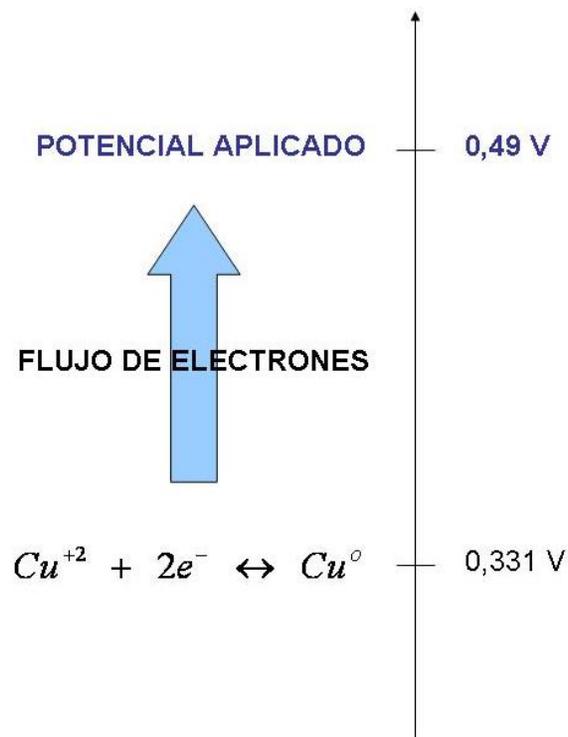
b)

Al igual que en el caso anterior sabemos que el potencial estándar de la reacción en estudio es 0,34 c/r EHE y que el potencial del electrodo de referencia SCE = 0,242 c/r EHE.

El valor del potencial de equilibrio inicial en la solución (sin la aplicación del potencial externo) es igual que en el caso anterior 0,331 V. El valor del potencial aplicado será de 0,248 V sobre el electrodo de referencia SCE que ésta 0,242 V por sobre el cero de referencia del electrodo EHE por lo que tendremos que:

$$Potencial\ Aplicado = (0,248 + 0,242) V = 0,49 V$$

Luego, la representación en la escala de potenciales será como sigue:



Por lo que en este caso la reacción tenderá hacia la disolución del cobre:



, y la concentración final de cobre aumentará para conseguir establecer el nuevo equilibrio en un potencial igual al aplicado:

$$0,49 \text{ V} = \left(0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{1} \right) \text{ V}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{Cu}^{+2}]_f = 119.163,2 \text{ M}}$$

Como se puede observar de este resultado, el valor de la concentración de equilibrio es demasiado alto, por lo que el cobre precipitará, como sulfato u otra sal, antes de alcanzarla.

PROBLEMA N° 2

Un estanque con solución lixiviante proveniente de pilas de lixiviación, que contiene 4 g/l de cobre como Cu^{+2} y 20 g/l de hierro como Fe^{+2} , se contacta con un exceso de chatarra de hierro (Fe^0) para precipitar el cobre como Cu^0 .

- a) Determine el potencial inicial E de las semi – reacciones:
 - i) $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$
 - ii) $\text{Fe}^{+2} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$
- b) Determine en que sentido circulan los electrones y cuál es la reacción global que ocurre.
- c) Determine la concentración final de Cu^{+2} y Fe^{+2} cuando se alcanza el equilibrio.
- d) ¿Qué potencial E tienen las semireacciones (i) y (ii) cuando se alcanza este equilibrio?
- e) Determine el porcentaje de recuperación de cobre como precipitado (Cu^0) que se alcanza con este proceso si se llega al equilibrio.

Datos:

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ V} \quad \text{Peso Atómico del cobre} = 63,5 \text{ g/mol}$$
$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V} \quad \text{Peso Atómico del hierro} = 55,85 \text{ g/mol}$$

SOLUCIÓN:

a)

En primer lugar determinamos la concentración molar de iones en la solución original:

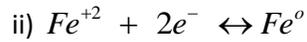
$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{4 \text{ g/l}}{63,5 \text{ g/mol}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{20 \text{ g/l}}{55,85 \text{ g/mol}} = 0,358 \text{ M}$$

Con estos datos podemos calcular el potencial de equilibrio, asociado a las dos semi – reacciones indicadas, que existe inicialmente:



$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^0]}\right) = \left(0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{6,3 \times 10^{-2}}{1}\right)\right) \text{ V},$$
$$\Rightarrow \boxed{E = 0,305 \text{ V}}$$

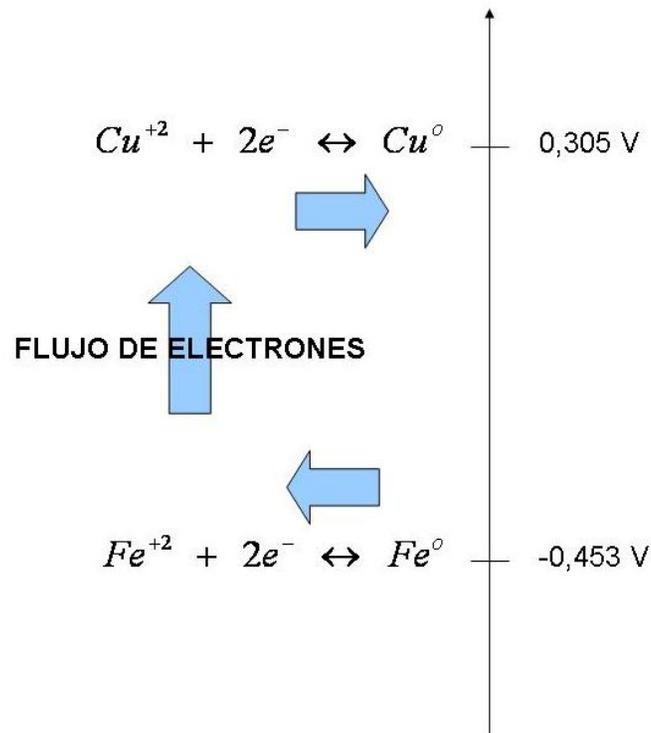


$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{\circ}]}\right) = \left(-0,44 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{0,358}{1}\right)\right) V,$$

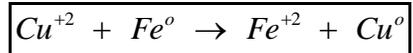
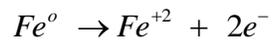
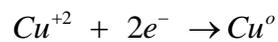
$$\Rightarrow \boxed{E = -0,453 V}$$

b)

Representamos los resultados anteriores en una escala de potenciales:



De esta forma podemos establecer la reacción global como sigue:



c)

En el equilibrio se tendrá que:

$$E_{Cu^{\circ}/Cu^{+2}} = E_{Fe^{\circ}/Fe^{+2}}$$

Entonces,

$$E_{Cu^o / Cu^{+2}} = 0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{[Cu^{+2}]_f}{1}\right) = -0,44 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{[Fe^{+2}]_f}{1}\right) = E_{Fe^o / Fe^{+2}} \quad (1)$$

En la ecuación (1) tenemos dos incógnitas: $[Cu^{+2}]_f$ y $[Fe^{+2}]_f$, por lo que necesitamos otra ecuación para resolver el problema. Esta ecuación la obtenemos del balance de masa de la reacción global donde se observa que cada un mol de Cu^{+2} consumido se genera un mol de Fe^{+2} , entonces:

$$\begin{aligned} [Cu^{+2}]_i - [Cu^{+2}]_f &= [Fe^{+2}]_f - [Fe^{+2}]_i \\ \Rightarrow 6,3 \cdot 10^{-2} - [Cu^{+2}]_f &= [Fe^{+2}]_f - 0,358 \quad (2) \end{aligned}$$

Utilizando ambas ecuaciones obtenemos que:

$$\boxed{[Cu^{+2}]_f = 1,692 \cdot 10^{-27} M}$$

$$\boxed{[Fe^{+2}]_f = 0,421 M}$$

d)

A partir de los resultados anteriores se obtiene que el potencial final de equilibrio será:

$$\begin{aligned} E_{eq.} &= 0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{1,692 \cdot 10^{-27}}{1}\right) = -0,453 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log\left(\frac{0,421}{1}\right) \\ \Rightarrow &\boxed{E_{eq.} = -0,451 V} \end{aligned}$$

e)

Se tiene que el porcentaje de cobre recuperado será:

$$\begin{aligned} \% \text{ recuperación} &= \frac{[Cu^{+2}]_i - [Cu^{+2}]_f}{[Cu^{+2}]_i} \times 100 = \frac{6,3 \cdot 10^{-2} - 1,692 \cdot 10^{-27}}{6,3 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 \\ \Rightarrow &\boxed{\% \text{ recuperación} \approx 100\%} \end{aligned}$$

PROBLEMA N° 3 (PROPUESTO)

- a) En una planta de electroobtención el electrolito contiene 5 g/l de hierro disuelto, una fracción como ión ferroso, Fe^{+2} , y la otra como ión férrico, Fe^{+3} . La presencia de ión férrico es inconveniente para la eficiencia del proceso de electroobtención, por lo que es necesario minimizar la fracción de Fe^{+3} presente en el electrolito. Alguien sugiere introducir en el electrolito una cantidad suficiente de viruta de cobre metálico, el que puede reducir el Fe^{+3} a Fe^{+2} . Determine hasta qué valor mínimo se puede reducir la concentración de Fe^{+3} en el electrolito con este método (o sea suponiendo que se llega al equilibrio). La concentración de ión cúprico, Cu^{+2} , en el electrolito es de 40 g/l y se puede suponer que prácticamente no varía durante la operación.
- b) Un electrodo de cobre que pesa 50 g está inmerso en 5 l de electrolito cuya concentración de ión cúprico, Cu^{+2} , es de 15 g/l. Determine qué potencial hay que aplicar al electrodo de cobre (con respecto al electrodo estándar) para disolver sólo el 50% del peso del electrodo.