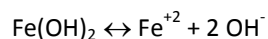


Control 1.**Problema N° 1**

Desde una mina escurre un efluente que tiene un $pH = 7.0$ y una concentración de ión ferroso, Fe^{+2} , de 5×10^{-2} M. Como la solución ha tenido un largo tiempo de residencia al interior del mineral se supone que estas concentraciones están en equilibrio. Sin embargo, la concentración de hierro es muy alta como para usar esta agua en el proceso. Determine a que valor hay que subir el pH de la solución para bajar la concentración del ión ferroso a 10^{-4} M.

Datos: El equilibrio del ión ferroso en solución está dado por la solubilidad del hidróxido, que ocurre de acuerdo a la estequiometría:

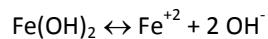
**SOLUCIÓN:**

De los datos otorgados para el equilibrio inicial se tiene que:

$$pH_{eq} = 7$$

$$[Fe^{+2}]_{eq} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Se tiene que el ión ferroso, Fe^{+2} , se precipita como hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$, según la reacción:



Entonces podemos decir que la constante de solubilidad del hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) es:

$$k_s = [Fe^{+2}]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}^2 \quad (1)$$

, donde:

$$[OH^-]_{eq} = \frac{k_w}{[H^+]_{eq}} = \frac{k_w}{10^{-pH_{eq}}} \quad (2)$$

Luego, reemplazando (2) en (1):

$$k_s = [Fe^{+2}]_{eq} \cdot \left(\frac{k_w}{10^{-pH_{eq}}} \right)^2$$

$$\Rightarrow k_s = 5 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-7}} \right)^2$$

$$\Rightarrow k_s = 5 \times 10^{-16}$$

Si queremos mover el equilibrio de tal manera que la concentración de ión ferroso sea igual a 10^{-4} M tendremos que el pH de equilibrio será:

$$5 \times 10^{-16} = 10^{-4} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-pH}} \right)^2$$

$$\Rightarrow \boxed{pH_{eq,2} = 8.35}$$

NOTA: No es correcto en este caso utilizar balances de masa para la reacción dado que no existe una equivalencia de volúmenes para trabajar. Con esto quiero decir que cuando los hemos usado siempre existe la condición de que las reacciones ocurren en un mismo volumen V_0 por lo que podemos hacer balances de concentraciones como balances de masa. Sin embargo en general, cuando hay solamente una reacción, se tiene que:

$$V_I \cdot C_I = V_S \cdot C_S \text{ +/- consumo/generación}$$

Problema N° 2

En el electrolito de la electroobtención de cobre en una planta hay 5 g/l de hierro disuelto. Este hierro está prácticamente 100 % presente como ión férrico, Fe^{+3} . Se sabe que esto no es conveniente para el proceso y hay que reducirlo a Fe^{+2} . Alguien sugiere que esto se puede lograr introduciendo en las celdas una cierta cantidad de chatarra de cobre (Cu^0), pero algunos argumentan que eso no servirá. Para dilucidar este tema se le solicita a ud. calcule hasta que valor se reduce la concentración de ión férrico si a un volumen determinado de electrolito, que contiene 40 g/l de Cu^{+2} , se agrega un exceso de chatarra de cobre y se espera hasta alcanzar el equilibrio. ¿Según estos resultados, sirve o no sirve el proceso propuesto?

Indicación: Plantee primero las ecuaciones para resolver el problema en forma rigurosa. Luego, para simplificar sus cálculos, suponga que la concentración de Cu^{+2} , que es muy alta en relación a la del hierro, prácticamente no varía durante el proceso.

Datos: E^0 de semireacción: $Cu^{+2} + 2e \leftrightarrow Cu^0$ es +0.34 V/EHE y de semireacción $Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$ es +0.77 V/EHE. PA Cu: 63.5, PA Fe: 55.8

SOLUCIÓN:

Calculamos las concentraciones iniciales:

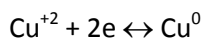
$$[Cu^{+2}] = \frac{40 \text{ g/l}}{63.5 \text{ g/mol}} = 0.63 \text{ M}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{5 \text{ g/l}}{55.8 \text{ g/mol}} = 0.09 \text{ M}$$

Es importante tener presente que durante todo el proceso la masa de hierro se conserva por lo que, en todo instante de tiempo:

$$[Fe^{+3}] + [Fe^{+2}] = 0.09 \text{ M}$$

La condición de equilibrio es la igualdad de potenciales de las dos reacciones que ocurren:



$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0.34 + \frac{0.0591}{2} \cdot \log[Cu^{+2}]$$



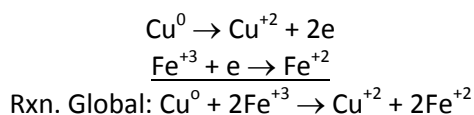
$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.77 + \frac{0.0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

$$\Rightarrow E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.77 + \frac{0.0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]}{0.09 - [Fe^{+3}]}$$

Condición de equilibrio:

$$0.34 + \frac{0.0591}{2} \cdot \log[Cu^{+2}] = 0.77 + \frac{0.0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]}{0.09 - [Fe^{+3}]} \quad (1)$$

La segunda ecuación corresponde al balance de masa. La reacción global que ocurre es la siguiente:



Entonces el balance de masa será:

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

$$2 \cdot ([Cu^{+2}]_f - 0.63) = 0.09 - [Fe^{+3}]_f \quad (2)$$

Con estas dos ecuaciones podemos resolver el problema de manera rigurosa.

Si la concentración de ión cúprico es prácticamente constante e igual a 0.63 M se tendrá en la ecuación 1 que:

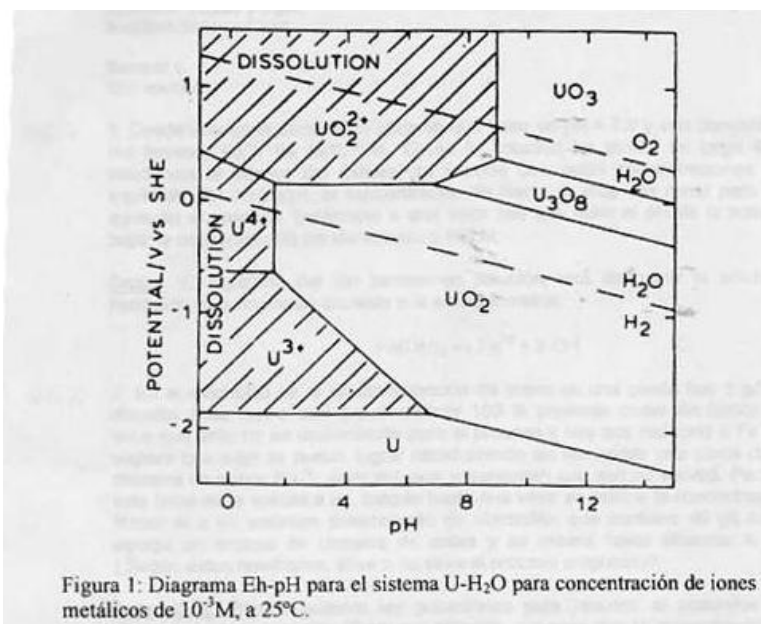
$$\begin{aligned} 0.34 + \frac{0.0591}{2} \cdot \log 0.63 &= 0.77 + \frac{0.0591}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{+3}]}{0.09 - [Fe^{+3}]} \\ \Rightarrow [Fe^{+3}] &= 3.79 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

Claramente el proceso cumple con los fines para los cuales se ha propuesto dado que se reduce la concentración de ión férrico a niveles muy bajos.

Problema N° 3

Considerando el diagrama Eh-pH adjunto (figura 1) para el sistema U - H₂O se puede observar que el mineral uraninita, UO₂, se puede lixiviar de 3 maneras diferentes:

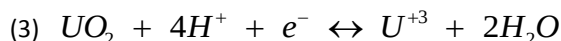
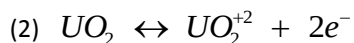
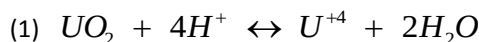
- Escriba la estequiometría de cada una de estas reacciones de lixiviación.
- Indique que reactivo/s debe agregar para que la lixiviación ocurra en cada uno de los 3 casos.
- En caso de la lixiviación que resulta en la solubilización del uranio como U⁺⁴, calcule que pH habría que fijar en solución para obtener una concentración de equilibrio de 10⁻² M de U⁺⁴.



SOLUCIÓN:

a)

Del diagrama se observan tres reacciones para lixiviar uraninita (es decir, para llevar el uranio a solución en forma iónica desde el mineral sólido):



b)

Para el caso (1) tenemos una lixiviación ácida por lo que agregar una sustancia ácida (que baje el pH de la solución) permite el proceso. Para el caso (2) tenemos una lixiviación oxidativa que se gatilla al agregar un oxidante a la solución (que se ubique sobre la reacción en la escala de potenciales). Para el caso (3) tenemos una lixiviación ácida reductiva por lo que se requiere tanto ácido como un reductor en solución.

c)

Para la reacción (1) tenemos que:

$$k = \frac{[H^+]^4}{[U^{+4}]}$$

$$\Rightarrow \log k = 4 \cdot \log[H^+] - \log[U^{+4}]$$

$$\Rightarrow \log k = -4 \cdot pH - \log[U^{+4}]$$

En el caso del gráfico se tiene que:

$$[U^{+4}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH_{eq} \approx 1.8$$

Entonces,

$$\log k = -4 \cdot 1.8 - \log 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \log k = -4.2$$

Luego, si la concentración de U^{+4} baja a 10^{-2} M tenemos que el nuevo pH de equilibrio será:

$$-4.2 = -4 \cdot pH - \log 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 1.55}$$

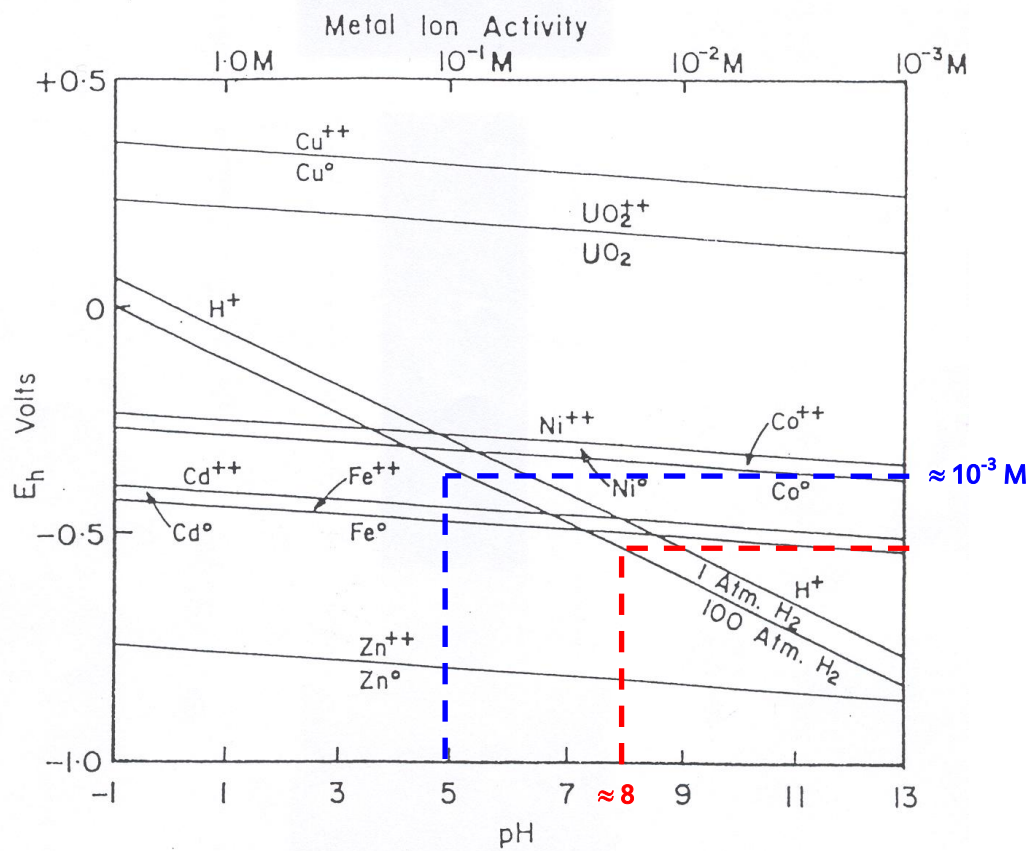
Problema N° 4

Considerando los datos de potenciales en la figura 2, utilizada para cálculos en el proceso de precipitación de metales por reducción con hidrógeno, determine:

- A que valor debe mantener el pH de la solución para lograr reducir la concentración de una solución que contiene 1M de ión ferroso, Fe^{+2} , hasta 10^{-3} M de Fe^{+2} (considere presión igual a 100 atm).
- Hasta que valor puedo reducir la concentración de una solución en su contenido de Co^{+2} si este metal se está reduciendo con 100 atm de hidrógeno, y la solución se mantiene a pH = 5.

Observación importante: Indique en la figura 2 como obtuvo sus resultados, y entréguela.

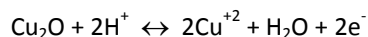
SOLUCIÓN:



Problema N° 5

Para una concentración de ión cúprico (Cu^{+2}) igual a 10^{-2} M:

a) Determine la ecuación de la recta con que, en un diagrama Eh – pH, se representa el equilibrio de la reacción:



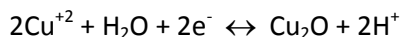
b) Indique a qué lado de la recta están el campo de predominancia de las especies Cu_2O y Cu^{+2} .

Datos: Para determinar E^0 a partir de G^0 s, use $F: 23.062 \text{ cal/volt equiv}$; $RT/zF \ln x = 0.0591/z \log x$

G^0 :	Cu_2O : -34,98 Kcal/mol
	Cu^{+2} : +15,53 Kcal/mol
	H^+ : 0
	H_2O : -56,69 Kcal/mol

SOLUCIÓN:

Calculamos la energía libre estándar de la reacción:



(CONVENCIÓN VISTA EN CÁTEDRA: ¡PONER SIEMPRE LOS ELECTRONES A LA IZQUIERDA!
Esta vez no bajé puntos por eso)

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta G^0_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2 \cdot \Delta G^0_{\text{H}^+} - (2 \cdot \Delta G^0_{\text{Cu}^{+2}} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}) \\ \Rightarrow \Delta G^0 &= (-34.98) + 2 \cdot 0 - (2 \cdot 15.53 + -56.69) \\ \Rightarrow \Delta G^0 &= -9.35 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

Luego,

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= -\frac{\Delta G^0}{nF} \\ \Rightarrow \Delta E^0 &= -\frac{-9350}{2 \cdot 23062} \text{ V} \\ \Rightarrow \Delta E^0 &= 0.203 \text{ V}\end{aligned}$$

Dado que tenemos una reacción de óxido – reducción se tiene que ($[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-2}$ M):

$$\begin{aligned}E &= \Delta E^0 + \frac{0.0591}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{H}^+]}\right)^2 \\ \Rightarrow E &= 0.203 + \frac{0.0591}{2} \cdot \log\left(\frac{10^{-2}}{[\text{H}^+]}\right)^2\end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = 0.203 + 0.0591 \cdot \log 10^{-2} - 0.0591 \cdot \log [H^+]$$

$$\Rightarrow \boxed{E = 0.0848 + 0.0591 pH}$$

b) Dado un pH fijo sobre la recta de equilibrio, si yo aplico un potencial por sobre el definido por esta curva estaré promoviendo la reacción de disolución del Cu_2O y por ende el ión Cu^{+2} será más estable. Luego, sobre la recta está el campo de estabilidad de este compuesto y bajo ella el del óxido.

