

PROBLEMA N°3

QUÍMICA

CLM-2006

-1-

Calcular la concentración mínima que debe tener el amoníaco añadido a una suspensión de hierro y cadmio que es 0,01M en Fe^{2+} y Cd^{2+} para que el cadmio sea capaz de reducir al hierro.

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0'44 \text{ V}$$

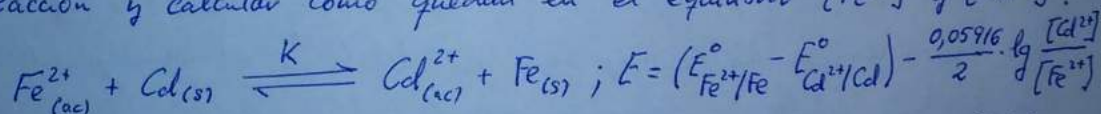
$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0'40 \text{ V}$$

$$\text{Constante de disociación } K_d(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2'5 \cdot 10^{-7}$$

• Solución:

En principio, suponemos que no hay amoníaco en la suspensión y analizamos cómo evoluciona nuestro sistema con $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Cd}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M}$.

Aplicamos la ecuación de Nernst (aproximando las actividades de las especies iónicas disueltas por sus concentraciones molares y tomando como unidad las actividades de los sólidos) con $n=2e^-$ intercambiados; a la reacción de reducción del Fe^{2+} por parte del Cd; de esta manera podremos calcular la constante de equilibrio K para dicha reacción y calcular cómo quedan en el equilibrio $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{Cd}^{2+}]$:



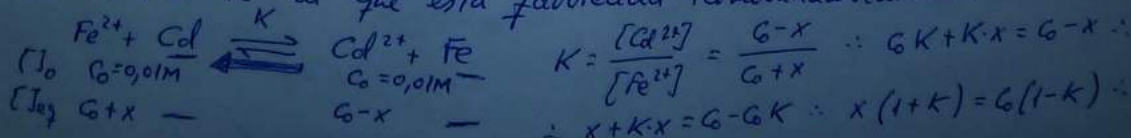
$$E = -0,44 - (-0,40) - 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -0,04 - 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

En el equilibrio $\Delta G = -nFE = 0 \Rightarrow E = 0 = -0,04 - 0,02958 \cdot \lg K$, siendo

$$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \therefore \lg K = -\frac{0,04}{0,02958} \quad \therefore K = 10^{-\frac{0,04}{0,02958}} = 0,044436$$

Con las condiciones iniciales nuestro cociente de reacción es $Q = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{0,01 \text{ M}}{0,01 \text{ M}} = 1 > K = 0,044436 \Rightarrow$ por lo

tanto $Q=1$ debe evolucionar disminuyendo hasta el valor de $K=0,044436$, entonces la $[\text{Cd}^{2+}]_0$ debe disminuir y la $[\text{Fe}^{2+}]_0$ aumentará, es decir, el equilibrio se desplazará de derecha a izquierda pues es la oxidación del Fe la que está favorecida termodinámicamente



$\therefore x = C_0 \frac{1-K}{1+K}$. Entonces en ausencia de amoníaco en la suspensión, las concentraciones de Fe^{2+} y Cd^{2+} en el equilibrio serán:

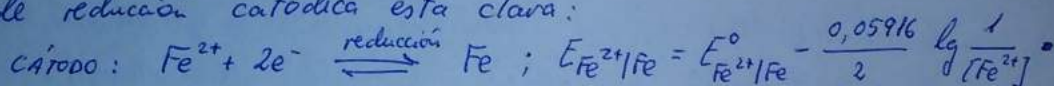
$$[Fe^{2+}] = C_0 + x = C_0 + C_0 \frac{1-K}{1+K} = C_0 \left(1 + \frac{1-K}{1+K}\right) = C_0 \frac{1+K+1-K}{1+K} = \frac{2C_0}{1+K}$$

$$[Cd^{2+}] = C_0 - x = C_0 - C_0 \frac{1-K}{1+K} = C_0 \left(1 - \frac{1-K}{1+K}\right) = C_0 \frac{1+K-1+K}{1+K} = \frac{2C_0K}{1+K} = K \cdot [Fe^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{2 \cdot 0,01M}{1+0,044436} = 0,019149091M$$

$$[Cd^{2+}] = 0,044436 \cdot 0,019149091 = 8,509090035 \cdot 10^{-4}M$$

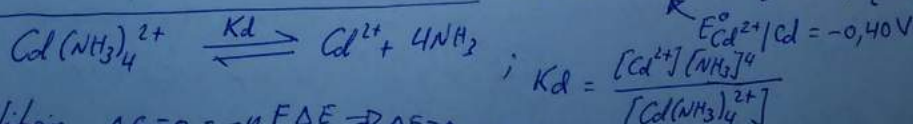
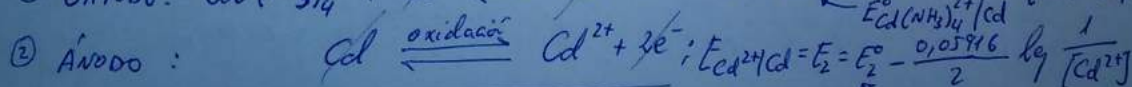
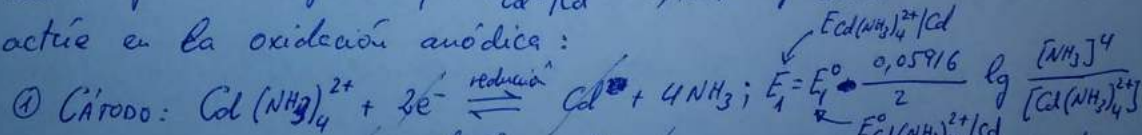
Ahora hacemos aparecer el NH_3 en el medio (con una concentración total inicial en la suspensión de $[NH_3]_0$) para solapar su efecto en las reacciones que estamos estudiando. ~~La reacción de~~ La semirreacción de reducción catódica está clara:



$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + 0,02958 \cdot \lg [Fe^{2+}]$$

Pero la de oxidación anódica no lo está tanto. Lo lógico es pensar que será: Ánodo: $Cd \xrightarrow{\text{oxidación}} Cd^{2+} + 2e^-$ $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40V$

Pero mirando que K_d es muy bajo $K_d = 2,5 \cdot 10^{-7}$, el complejo $Cd(NH_3)_4^{2+}$ será bastante estable y vamos a calcular $E_{Cd(NH_3)_4^{2+}/Cd}^0$ no sea que nos salga más negativo que $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40V$ y entonces será el que actúe en la oxidación anódica:



En el equilibrio $\Delta G = 0 = -nF\Delta E \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$

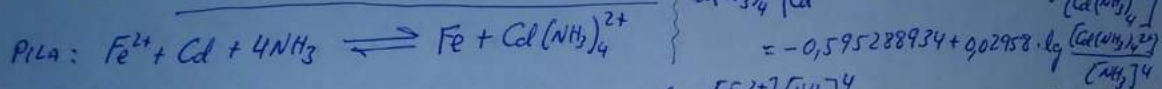
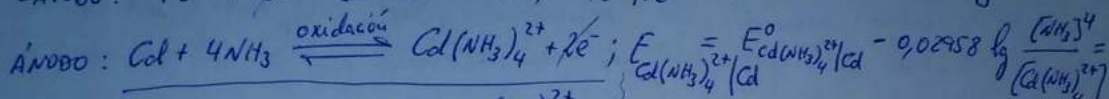
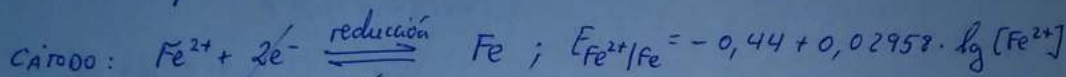
$$\therefore E_1^0 + 0,02958 \cdot \lg \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = E_2^0 + 0,02958 \cdot \lg [Cd^{2+}]$$

~~$$E_1^0 + 0,02958 \cdot \lg \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = E_2^0 + 0,02958 \cdot \lg [Cd^{2+}]$$~~

$$\therefore E_1^0 = E_{Cd(NH_3)_4^{2+}/Cd}^0 = E_2^0 + 0,02958 \cdot \lg \frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + 0,02958 \cdot \lg K_d$$

$$E_{Cd(NH_3)_4^{2+}/Cd}^0 = -0,40 + 0,02958 \cdot \lg 2,5 \cdot 10^{-7} = -0,595288934V, \text{ en efecto}$$

es más negativo que $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40$. Entonces para la reducción del Fe^{2+} planteamos:



$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = -0,44 - (-0,595288934) + \lg \frac{[Fe^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$; $\Delta G = -nFE_{pila}$

\Rightarrow para que la reducción del hierro sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow E_{pila} > 0$

$E_{pila} = 0,155288934 + \lg \frac{[Fe^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} \geq 0$ con el signo igual estaríamos en el equilibrio.

$\therefore \frac{[Fe^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} \geq 10^{-0,155288934} = 0,699376549$ De la constante de

diseñación: $\frac{[NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = \frac{K_d}{[Cd^{2+}]}$

$\therefore \frac{K_d \cdot [Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} \geq 0,699376549 \therefore [Cd^{2+}] \leq \frac{K_d \cdot [Fe^{2+}]}{0,699376549} = \frac{2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0191490911}{0,699376549}$

$[Cd^{2+}] \leq 6,845057579 \cdot 10^{-9} M$ ← concentración máxima de ion cadmio libre que debe haber en el medio para que el Cd reduzca al Fe^{2+}

Como ya calculamos que en el medio exento de amoníaco teníamos inicialmente $8,509090035 \cdot 10^{-4} M$, la cantidad de moles de Cd^{2+} que deben desaparecer, como mínimo, de la suspensión en presencia de amoníaco será: $8,509090035 \cdot 10^{-4} - 6,845057579 \cdot 10^{-9} = 8,509021584 \cdot 10^{-4} M$

despreciable lo cual es lógico teniendo en cuenta el bajo valor de $K_d = 2,5 \cdot 10^{-7}$

Mirando la reacción de formación del complejo: $Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cd(NH_3)_4^{2+}$, por cada mol de Cd^{2+} que desaparece, aparece 1 mol de $Cd(NH_3)_4^{2+}$. Entonces la concentración mínima de $Cd(NH_3)_4^{2+}$ que debe haber en la suspensión para que el Fe^{2+} se reduzca será: $[Cd(NH_3)_4^{2+}] \geq 8,509021584 \cdot 10^{-4} M$

Con estos datos despejamos la $[NH_3]$ mínima de la expresión de K_d :

$$[NH_3] \geq \sqrt[4]{\frac{K_d [Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt[4]{\frac{2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 8,509021584 \cdot 10^{-4}}{6,845057583 \cdot 10^{-9}}} = 0,419865926 M$$

Entonces como mínimo el amoníaco libre que debe haber en el medio ha de tener 0,42 M de concentración. Pero el amoníaco inicial que hacemos aparecer en la suspensión, $[NH_3]_0$, en parte quedará libre como $[NH_3]$ y otra parte como ligando en el complejo como $[Cd(NH_3)_4^{2+}]$ que seguramente será despreciable frente a $[NH_3]$ porque inicialmente teníamos muy poco Cd^{2+} ($8,5 \cdot 10^{-4} M$). Comprobamos:

$$[NH_3]_0 = [NH_3] + 4[Cd(NH_3)_4^{2+}] = 0,419865926 M + 4 \cdot 8,509021584 \cdot 10^{-4} M =$$

$$= 0,423269534 M$$

$3,403608634 \cdot 10^{-3}$
(en efecto se puede despreciar para 2 cifras significativas)

Luego la concentración mínima que debe tener el amoníaco añadido a la suspensión para que el Cd sea capaz de reducir al Fe^{2+} será:

será: $[NH_3]_0 \geq 0,423 M$

→ para el signo igual estaríamos en el equilibrio.

→ para el signo $>$ la reacción de reducción del Fe^{2+} será espontánea.