

Examen Madrid 2010.-Problema N°3.-

$$[Pb^{2+}] = 10^{-2} M.$$

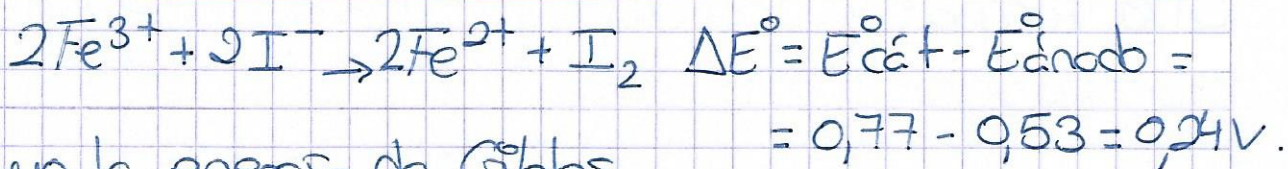
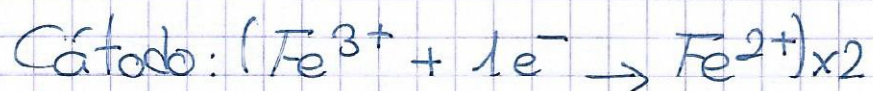
$$[NaI] = 2 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-2} M$$

> Precipitación.

a) ¿ Fe^{3+} ? para que no reaccione.a) El I_2 se oxida ya que tiene menor potencial de reducción que el Fe^{3+} .

La reacción que tenemos es:



Como la energía de Gibbs (según IUPAC no hay que usar "energía libre de Gibbs") viene dada por la expresión:

$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_p^\circ$ con el valor de $\Delta E_p^\circ = 0,24 V$ nos quedaría un proceso espontáneo.

Para que no se produzca la reacción, queremos que $\Delta G > 0$ y eso nos lleva a que $E^\circ(I_2/I^-) > E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

Calculo el potencial del I_2/I^- para las condiciones de concentración que nos dan y lo uso como límite en el par Fe^{3+}/Fe^{2+} mediante ec. Nernst.

$$\text{Datos: } [Fe^{2+}] = 10^{-2} M$$

$$[I_2] = 2 \cdot 10^{-2} M$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$$

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 V$$

$$K_a(HI) = 10^{-7}$$

$$K_{dis}(FeI_2) = 10^{-8}$$

$$K_s(PbI_2) = 8 \cdot 10^{-9}$$

Nota: Según convenio IUPAC, la carga de los iones es $n+$ y no $+n$ (Fte: Figupedia)

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

$$E_{I_2/I^-} = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} = \frac{NaI \rightarrow Na^+ + I^-}{\frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 0,53 - 0,0295 \cdot \log \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{(2 \cdot 10^{-2})} = 0,58 \text{ V.}$$

Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^\circ - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \Rightarrow$$

El límite del I_2/I^-

$$0,58 = 0,77 - 0,059 \cdot \log \frac{10^{-2}}{[Fe^{3+}]}$$

$$\log \frac{10^{-2}}{[Fe^{3+}]} = \frac{0,58 - 0,77}{-0,059} = 3,22$$

$$\frac{10^{-2}}{[Fe^{3+}]} = 1660,88 \rightarrow [Fe^{3+}]_{\text{máx.}} = 6,02 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Otra forma: Buscamos la situación de $\Delta G = 0$, lo que implica que $E = 0$.

$$0 = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [I_2]}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [I^-]^2}$$

$$0 = 0,24 - 0,0295 \cdot \log \frac{(10^{-2})^2 \cdot (2 \cdot 10^{-2})}{[Fe^{3+}]^2 \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2}$$

$$0 = 0,24 - 0,0295 \cdot \log \frac{5 \cdot 10^{-3}}{[Fe^{3+}]^2}$$

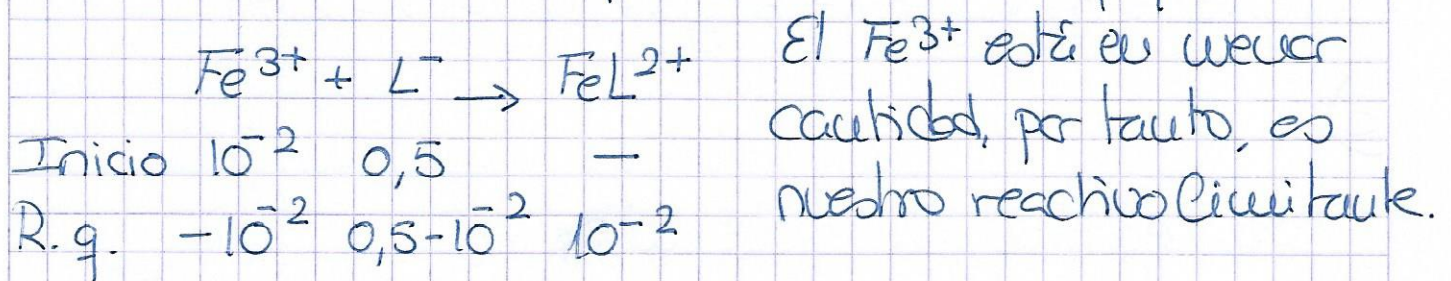
$$\frac{5 \cdot 10^{-3}}{[Fe^{3+}]^2} = 136,64 \cdot 10^6 \rightarrow [Fe^{3+}] = 6,05 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Así lo resolví en Cede.

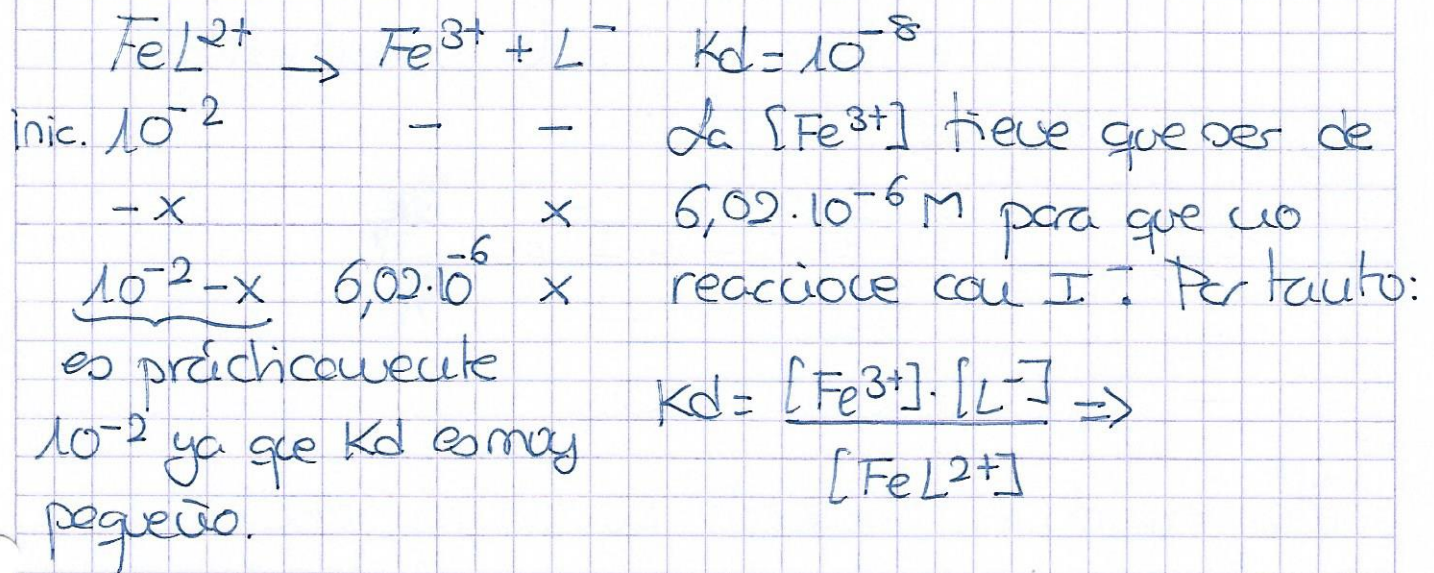
b) Añadiendo $(L^-) = 0,5M \rightarrow$ Complejo con Fe^{3+}

pH? No se da la reacción de Fe^{3+} con I^-

La reacción de formación del complejo es:

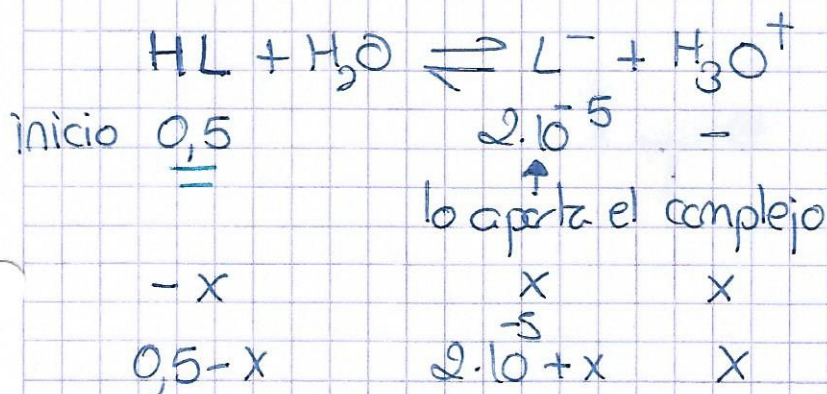


Reacción de disociación del complejo:



$$\Rightarrow 10^{-8} = \frac{6,02 \cdot 10^{-6} \cdot x}{10^{-2}} \Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-5} M = [L^-]$$

Reacción ácido-base:



Concentración de L^- libre, el resto, es decir, $L_0 - L_{libre}$ está formando HL.

$$0,5 = L_{libre} + L_{HL}$$

$$0,5 = 2 \cdot 10^{-5} + L_{HL}$$

$$[L]_{HL} = 0,5 - 2 \cdot 10^{-5} \approx \underline{\underline{0,5}}$$

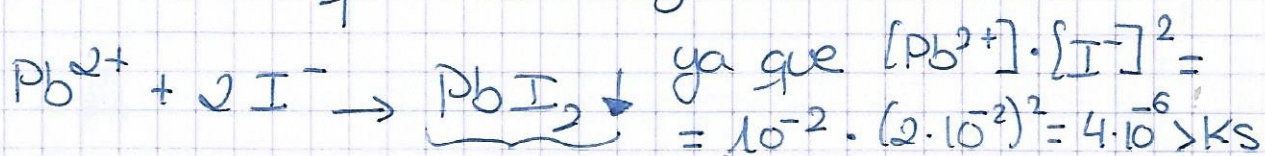
$$K_a = \frac{[L^-] \cdot [H_3O^+]}{[HL]} \Rightarrow 10^{-7} = \frac{x \cdot (2 \cdot 10^{-5} + x)}{0,5 - x} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x^2 + 2 \cdot 10^{-5} \cdot x - 5 \cdot 10^{-8} = 0 \quad \begin{cases} x_1 = -2,34 \cdot 10^{-4} \\ x_2 = 2,14 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

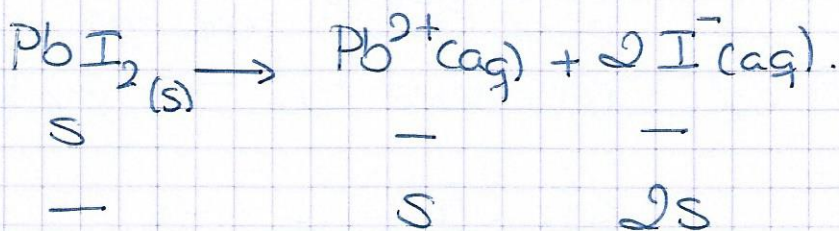
$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(2,14 \cdot 10^{-4}) = 3,67.$$

c) $[Pb^{2+}]$ libre? ¿reacciona con I^- ?

La reacción que tiene lugar es:



Este precipitado se solubiliza según la reacción:



Planteando el producto de solubilidad:

$$K_{sp} = 8 \cdot 10^{-9} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,26 \cdot 10^{-3} M.$$