

PROBLEMA N°3

QUÍMICA

CLH-2006

(2ª versión)

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.

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

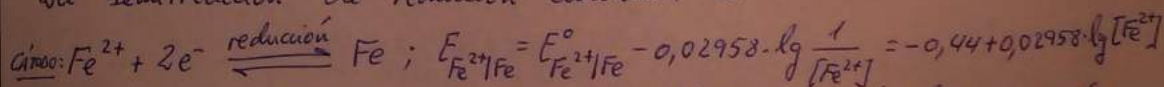
$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$$

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

Solución: suponemos que inicialmente tenemos en el medio la concentración $[\text{NH}_3]_0$ mínima necesaria para que el cadmio reduzca al hierro, junto con las concentraciones iniciales $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Cd}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M}$ en la suspensión. Aplicaremos 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:

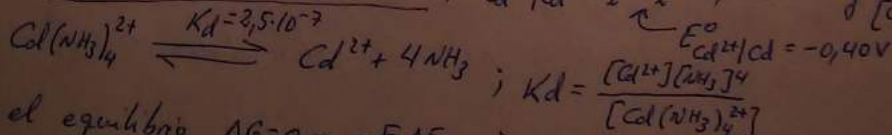
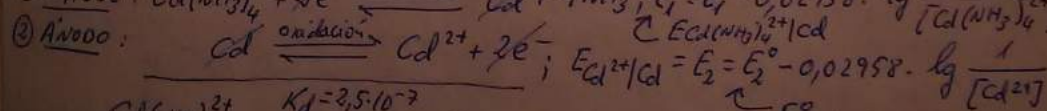
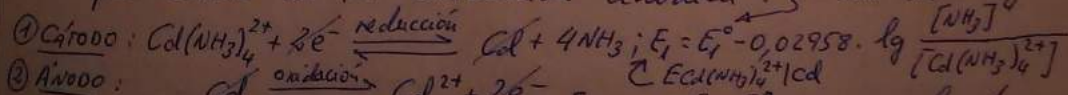
$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \cdot \lg \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]} = E^\circ - 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

La semirreacción de reducción catódica está clara:



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

Pero observando que K_d tiene un valor muy bajo, $K_d = 2,5 \cdot 10^{-7}$, el complejo $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ será bastante estable y vamos a calcular $E^\circ_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cd}}$ no sea que nos salga más negativo que $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ V}$ y entonces, será el que actúe en la oxidación anódica:



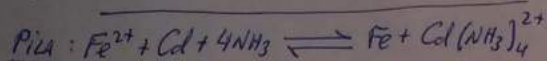
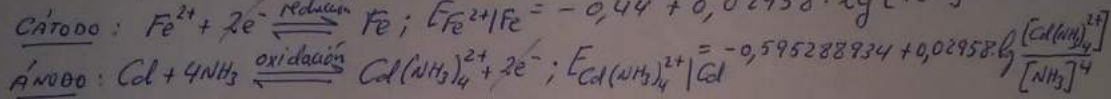
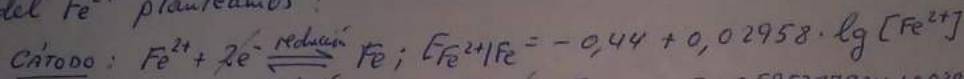
En el equilibrio $\Delta G = 0 = -nF \cdot \Delta E \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$:

$$E_1 + 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} = E_2 + 0,02958 \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}]$$

$$\therefore E_1 = E^\circ_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}|\text{Cd}} = E^\circ + 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} + 0,02958 \cdot \lg K_d \therefore$$

$$\therefore E_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}|\text{Cd}} = -0,40 + 0,02958 \cdot \lg 2,5 \cdot 10^{-7} = -0,595288934 \text{ V, en efecto}$$

es más negativo que $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = -0,40 \text{ V}$. Entonces para la reducción del Fe^{2+} planteamos:



$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0,44 - (-0,595288934) + 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \Rightarrow$$

\Rightarrow para que la reducción del Fe^{2+} sea espontánea: $\Delta G < 0 \Rightarrow E_{\text{pila}} > 0$

$$E_{\text{pila}} = 0,155288934 + 0,02958 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \geq 0 \quad \text{con el signo igual estaríamos en el equilibrio}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \geq 10^{-\frac{0,155288934}{0,02958}} = 10^{-5,249794929} = 5,626069218 \cdot 10^{-6}$$

De la constante de disociación: $\frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{Cd}^{2+}]} = K_d$

$$\therefore \frac{K_d \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} \geq 5,626069218 \cdot 10^{-6} \therefore [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M} \therefore$$

$$\therefore [\text{Cd}^{2+}] \leq \frac{K_d \cdot [\text{Fe}^{2+}]_0}{5,626069218 \cdot 10^{-6}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01 \text{ M}}{5,626069218 \cdot 10^{-6}} \therefore [\text{Cd}^{2+}] \leq 4,443599791 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Concentración máxima de ion cadmio libre que debe haber en el medio para que el Cd reduzca al Fe^{2+} . Como inicialmente tenemos $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ M}$, la cantidad de moles de Cd^{2+} que deben desaparecer, como M/milmo , de la suspensión con amoníaco será: $0,01 \text{ M} - 4,443599791 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 9,555640021 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Mirando la reacción de formación del complejo: $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; por cada mol de Cd^{2+} que desaparece, aparece 1 mol de $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. casi despreciable, lo cual es lógico teniendo en cuenta el valor bajo de $K_d = 2,5 \cdot 10^{-7}$.

Entonces la concentración mínima de $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ que debe haber en la suspensión para que el Fe^{2+} se reduzca, será: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \geq 9,555640021 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Con estos datos despejamos la $[\text{NH}_3]$

mínima de la expresión de K_d :

$$[\text{NH}_3] \geq \sqrt[4]{\frac{K_d [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt[4]{\frac{2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 9,555640021 \cdot 10^{-3}}{4,443599791 \cdot 10^{-4}}} = 0,048152208 \text{ M}$$

Entonces como mínimo el amoníaco libre que debe haber en el medio ha de tener $0,048152208 M$ de concentración. El amoníaco inicial en la suspensión, $[NH_3]_0$, en parte quedará libre como $[NH_3]$ y otra parte como ligando en el complejo $[Cd(NH_3)_4^{2+}]$:

$$[NH_3]_0 = [NH_3] + 4 [Cd(NH_3)_4^{2+}] = 0,048152208 M + 4 \cdot 9,555640021 \cdot 10^{-3} M = 0,086374768 M.$$

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:

$$[NH_3]_0 \geq 0,0864 M$$

→ con el signo igual estaríamos en el equilibrio

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