

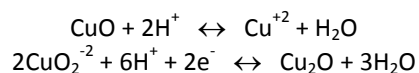
Ejercicio 2.**PROBLEMA N° 1**

En cátedra se ha estudiado la posibilidad de precipitar metales mediante procesos de reducción con hidrógeno. A partir de los datos otorgados en la figura 1 adjunta determine:

- El valor del pH que debería mantenerse constante en la solución con el fin de reducir la concentración de una solución que contiene 1 M de ión Ni^{+2} , hasta 10^{-2} M (considere una presión de hidrógeno igual a 1 atm).
- ¿Es posible reducir el contenido de ión ferroso, Fe^{+2} , en una solución que tenía inicialmente 1 M, si se está utilizando una presión de hidrógeno igual a 1 atm y un pH de 7?

PROBLEMA N° 2

Determine la ecuación de la recta con que, en un diagrama de Eh – pH, se representa el equilibrio de las siguientes reacciones (a 25 °C):



, considerando que $[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-2}$ M, $[\text{CuO}_2^{-2}] = 10^{-2}$ M.

Represente en un diagrama esquemático de Eh – pH la posición de estas rectas e indique en éste dónde se ubican los campos de estabilidad de las especies Cu^{+2} , CuO_2^{-2} , CuO y Cu_2O .

DATOS: Considere los siguientes valores de energía libre (G^0)

$$G_0(\text{Cu}^{+2}) = 15,48 \text{ kcal/mol}$$

$$G_0(\text{CuO}_2^{-2}) = -43,90 \text{ kcal/mol}$$

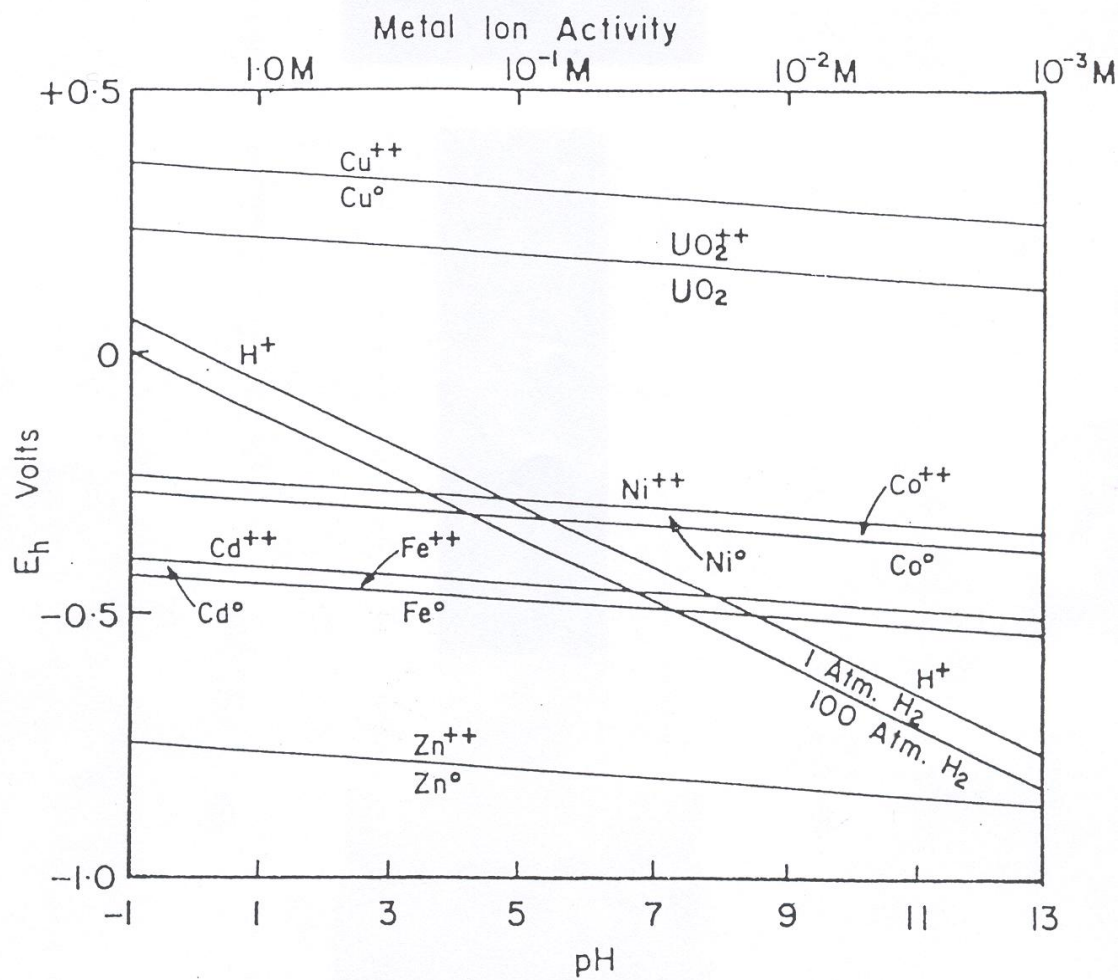
$$G_0(\text{CuO}) = -31,00 \text{ kcal/mol}$$

$$G_0(\text{Cu}_2\text{O}) = -34,90 \text{ kcal/mol}$$

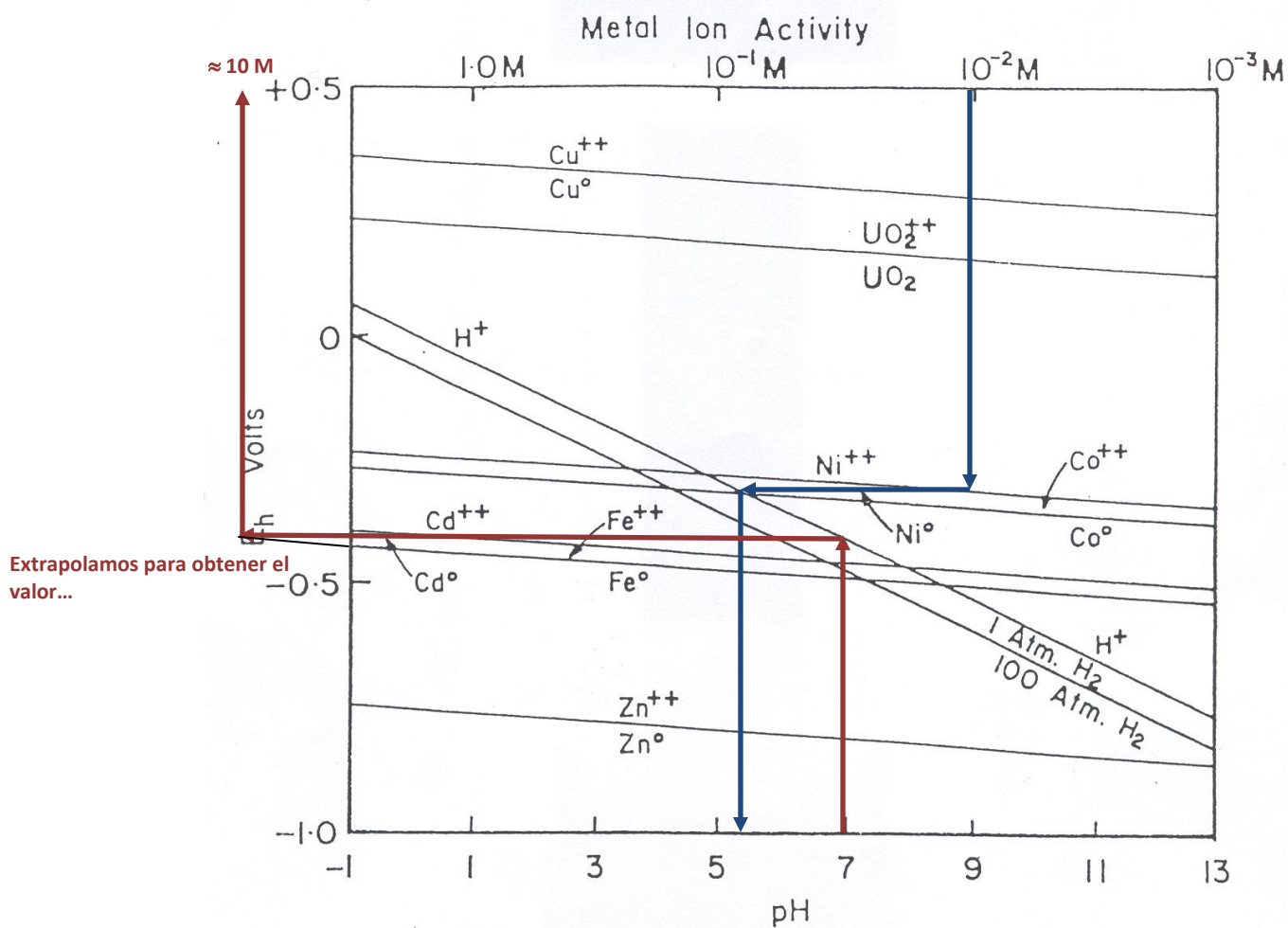
$$G_0(\text{H}^+) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$G_0(\text{H}_2\text{O}) = -56,69 \text{ kcal/mol}$$

$$F = 23.060 \text{ cal/V-mol}; R = 1,986 \text{ cal/mol-K}$$



SOLUCIÓN PROBLEMA N° 1:



pH para reducir concentración de Ni^{+2} a 10^{-2} M será igual a 5,5

La concentración de ión Fe^{+2} aumenta a casi 10 M, por lo que las condiciones de operación no sirven para conseguir la reducción deseada

SOLUCIÓN PROBLEMA N° 2:

- Cálculo de energía libre de reacción



$$\Delta G_1^0 = G_{\text{Cu}^{+2}}^0 + G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - G_{\text{CuO}}^0 - 2 \cdot G_{\text{H}^+}^0$$

$$\Delta G_1^0 = [15,48 + -56,69 - (-31,0) - 2 \cdot 0] \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_1^0 = -10,21 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G_2^0 = G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 3 \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \cdot G_{\text{CuO}_2^{-2}}^0 - 6 \cdot G_{\text{H}^+}^0$$

$$\Delta G_2^0 = [-34,9 + 3 \cdot -56,69 - 2 \cdot -43,9 - 6 \cdot 0] \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_2^0 = -117,17 \text{ kcal/mol}$$

- Cálculo de constante de equilibrio y potencial estándar



$$\ln(k) = -\frac{\Delta G_1^0}{R \cdot T}$$

$$\ln(k) = -\frac{-10.210 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,986 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}$$

$$\ln(k) = 17,25$$



$$E_2^0 = -\frac{\Delta G_2^0}{n \cdot F}$$

$$E_2^0 = -\frac{-117.170 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{2 \cdot 23.060 \frac{\text{cal}}{\text{V} \cdot \text{mol}}}$$

$$E_2^0 = 2,54 \text{ V}$$

- Rectas de equilibrio diagrama Eh – pH



$$\ln(k) = \ln\left(\frac{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CuO}] \cdot [\text{H}^+]^2}\right)$$

$$16,71 = \ln\left(\frac{10^{-2} \cdot 1}{1 \cdot [\text{H}^+]^2}\right) \Rightarrow [\text{H}^+] = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\boxed{pH = 4,75}$$

(Si el pH es mayor la concentración de iones H^+ es menor entonces la reacción evoluciona hacia la formación de CuO. A la derecha de $pH = 4,63$ es más estable el CuO y a la izquierda el Cu^{+2})



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{CuO}_2^{-2}]^2 \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Cu}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3}$$

$$E_2 = 2,54 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{10^{-4} \cdot [\text{H}^+]^6}{1 \cdot 1^3} = 2,54 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log 10^{-4} + \frac{6 \cdot 0,0591}{2} \cdot \log [\text{H}^+]$$

$$\boxed{E_2 = 2,42 - 0,18 \cdot pH}$$

(Si el pH aumenta la concentración de iones H^+ es menor entonces la reacción evoluciona hacia la formación de CuO_2^{-2} . A la derecha de *la recta* es más estable el CuO_2^{-2} y a la izquierda el Cu_2O)