

Pauta Control 1

Problema N° 1. Una solución de descarte de una mina sale con la concentración de ión ferroso (Fe^{+2}) correspondiente al equilibrio determinado por la solubilidad del hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$, $K_s = 7,94 \times 10^{-16}$) al pH que se encuentra la solución, $pH = 7,0$.

Pregunta a) Determine cuál es la concentración de ión ferroso en esa solución.

SOLUCIÓN:

Tenemos un pH de equilibrio de la solución igual a 7 (entonces $pOH = 7$). Luego,

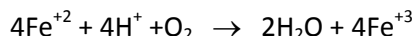
$$[OH^-]_{eq} = 10^{-pOH_{eq}} = 10^{-7} M$$

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

$$7,94 \cdot 10^{-16} = [Fe^{+2}] \cdot (10^{-7})^2$$

$$\boxed{[Fe^{+2}]_{eq} = 0,0794 M}$$

Se burbujea aire a la solución de modo que el ión ferroso presente se oxida cualitativamente (se oxida todo) catalizado por los microorganismos presentes, de acuerdo a la reacción:

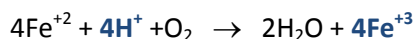


Pregunta b) Determine la cantidad de ácido sulfúrico, H_2SO_4 ($PM(H_2SO_4) = 98$), que hay que agregar (en g/l) para que esta reacción se efectúe manteniendo el pH constante en el valor 7,0. Suponga que durante este proceso todo el Fe^{+3} permanece en solución (o sea no precipita).

SOLUCIÓN:

Como todo el ión ferroso pasa a ión férrico entonces la concentración de ión férrico al final del proceso de oxidación es 0,0794 M.

Luego, de la estequiometría de la reacción de oxidación tenemos que por cada 4 moles de ión férrico (Fe^{+3}) formado se consumen 4 moles de protones (H^+). Luego, si se formaron 0,0794 moles por litro de iones férrico se consumieron 0,0794 moles por litro de protones.



$$\frac{4 \text{ moles } Fe^{+3}}{4 \text{ moles } H^+} = \frac{0,0794 \text{ moles } Fe^{+3}}{x}$$

Por cada mol de ácido sulfúrico tenemos dos moles de protones ($H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{-2}$), luego se requieren

$$\frac{0,0794}{2} \frac{\text{moles}}{l} H_2SO_4 \cdot 98 \frac{g}{mol}$$

$$\boxed{3,89 \frac{g}{L} H_2SO_4}$$

Cuando todo el hierro está oxidado a ión férrico, este comienza a precipitar hasta que se alcanza el equilibrio, dado por la solubilidad del hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$, $K_s = 1,58 \times 10^{-39}$).

Pregunta c) Determine la concentración final de ión férrico cuando se alcanza el equilibrio si se mantiene constante el pH mediante el agregado de caliza (un agente neutralizante).

SOLUCIÓN:

Tenemos un pH de equilibrio de la solución igual a 7 (entonces $pOH = 7$). Luego,

$$[OH^-]_{eq} = 10^{-pOH_{eq}} = 10^{-7} M$$

$$k_s = [Fe^{+3}]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}^3$$

$$1,58 \cdot 10^{-39} = [Fe^{+3}] \cdot (10^{-7})^3$$

$$\boxed{[Fe^{+3}]_{eq} = 1,58 \cdot 10^{-18} M}$$

Pregunta d) Explique el procedimiento de cálculo que aplicaría para determinar la concentración final de Fe^{+3} y el pH si simplemente se deja que la solución alcance el equilibrio (o sea, no se agrega neutralizante). ¿Cree Ud. que la concentración final de ion férrico en solución en este caso será mayor o menor que la calculada en la pregunta (c)?.

SOLUCIÓN:

Si se deja que la solución alcance su equilibrio natural a partir de las concentraciones iniciales

$$[Fe^{+3}]_i = 0,0794 M$$

$$[OH^-]_i = 10^{-pOH_i} = 10^{-7} M$$

Tendremos las siguientes ecuaciones de balance

(Ecuación 1: Constante de solubilidad – EQUILIBRIO) $\boxed{k_s = [Fe^{+3}]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}^3}$

(Ecuación 2: Balance de Masa – REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN) $Fe^{+3} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

$$3 \cdot ([Fe^{+3}]_i - [Fe^{+3}]_{eq}) = [OH^-]_i - [OH^-]_{eq}$$

Luego, incorporando estas dos ecuaciones es posible determinar la concentración final del ión férrico y el ión hidroxilo (OH^-), y por lo tanto el pH.

La concentración de ión férrico en el equilibrio será mucho mayor que la calculada en la pregunta anterior dado que el equilibrio del sistema (dado por el valor de la constante k_s) es muy resistivo a la precipitación de ión férrico. Esto es dado que el aporte del cambio de pH es tres veces mayor al aporte del cambio de concentración de ión férrico (relación molar), luego los sistemas al evolucionar hacia su propio equilibrio tienden a variar mucho más el pH que la concentración del ión en estudio. Distinto es cuando uno fija un pH, pues en ese caso uno fuerza al ión férrico a precipitarse tanto como se desee.

Problema N° 2. Una solución que está a pH = 1 y que contiene 5 g/l de cobre como Cu^{+2} es tratada con hidrógeno gaseoso (H_2) que se mantiene a una presión constante de 1 atm, con el objeto de precipitar el cobre en solución.

Pregunta a) Escriba el sentido en que ocurren las semi - reacciones involucradas y la estequiometría de la reacción global.

SOLUCIÓN:

Calculamos primero los valores de los potenciales de Nernst para cada semi – reacción



$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = E_{Cu^{+2}/Cu^0}^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \log[Cu^{+2}] \quad ([Cu^{+2}] = [5g/l]/[63,5g/mol] = 0,079 M)$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log 0,079$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,307 V$$

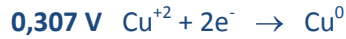


$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \quad ([H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1} M; p_{H_2} = 1 atm)$$

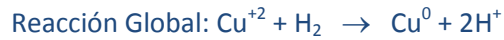
$$E_{H^+/H_2} = 0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{(10^{-1})^2}{1}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0,0591 V$$

Luego, tendremos que



↑



Pregunta b) Determine cuál es la concentración final de cobre y el pH final que se alcanza en el equilibrio (cuando el potencial de ambas semi - reacciones se iguala).

SOLUCIÓN:

El equilibrio se alcanza cuando los potenciales de ambas semi – reacciones se igualan

$$0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{+2}] = \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Manteniendo la presión de hidrógeno constante e igual a 1 atm se tiene

$$0,34 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{+2}] = \frac{0,0591}{2} \log[\text{H}^+]^2 \quad (1)$$

Además, de la reacción global se puede obtener un balance de masa entre el cobre precipitado y los protones consumidos

$$2 \cdot ([\text{Cu}^{+2}]_i - [\text{Cu}^{+2}]_f) = [\text{H}^+]_f - [\text{H}^+]_i \quad (2)$$

Siendo

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}]_i &= 0,079 \text{ M} \\ [\text{H}^+]_i &= 10^{-1} \text{ M} \end{aligned}$$

Luego, resolviendo (1) y (2) obtenemos

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}]_f &= 1,05 \cdot 10^{-14} \text{ M} \\ [\text{H}^+]_f &= 0,23 \text{ M} \quad (\text{pH} = 0,59) \end{aligned}$$

Pregunta c) Determine el porcentaje del cobre en solución que se recupera como cobre metálico en este proceso.

SOLUCIÓN:

Se tiene que

$$\begin{aligned} [Cu^{+2}]_i &= 0,079M \\ [Cu^{+2}]_f &= 1,05 \cdot 10^{-14} M \end{aligned}$$

Luego, la recuperación será

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{[Cu^{+2}]_i - [Cu^{+2}]_f}{[Cu^{+2}]_i} \times 100\% \approx 100\%$$

Problema N° 3. En base al diagrama Eh - pH adjunto, construido para una concentración de especies iónicas de 10^{-3} M, conteste las siguientes preguntas:

Pregunta a) Escriba la estequiometría de la reacción de lixiviación del UO_2 para los caso en que el uranio se disuelve como UO_2^{2+} y como U^{+4} .

SOLUCIÓN:

Las reacciones pedidas quedarían



Pregunta b) Determine cuál sería el potencial de equilibrio de la primera reacción cuando la concentración de UO_2^{2+} aumenta a 10^{-1} M.

SOLUCIÓN:

Del gráfico para una concentración de 10^{-3} M se tiene que el potencial de equilibrio para la primera reacción es aproximadamente 0,2 V. Luego de la ecuación de Nernst

$$E_{UO_2^{+2}/UO_2} = E_{UO_2^{+2}/UO_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[UO_2^{+2}]$$

$$0,2 \text{ V} = E_{UO_2^{+2}/UO_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log 10^{-3}$$

$$E_{UO_2^{+2}/UO_2}^0 = 0,29 \text{ V}$$

Luego el potencial de equilibrio para la reacción con concentración de iones 10^{-1} M será

$$E_{\text{UO}_2^{+2}/\text{UO}_2} = E_{\text{UO}_2^{+2}/\text{UO}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log[\text{UO}_2^{+2}]$$

$$E_{\text{UO}_2^{+2}/\text{UO}_2} = 0,29 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log 10^{-1}$$

$$E_{\text{UO}_2^{+2}/\text{UO}_2}^0 = 0,26 \text{ V}$$

Pregunta c) ¿Se puede oxidar el UO_2 a UO_2^{2+} (y por lo tanto solubilizarlo) mediante oxígeno del aire? Explique por qué.

SOLUCIÓN:

Notemos que del diagrama se puede observar que para muchos de los potenciales donde tenemos la inestabilidad del O_2 (es decir, en la zona donde se tiene que el oxígeno gaseoso tiende a formar agua – CAMPO ESTABILIDAD DEL AGUA) es posible oxidar el UO_2 a UO_2^{2+} . Esto debido a que es posible establecer un potencial en el sistema donde:



↑



Potencial de Equilibrio Reacción
 $\text{UO}_2^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{UO}_2$

