



PROCEDIMIENTOS SELECTIVOS PARA EL ACCESO E INGRESO EN EL CUERPO DE PROFESORES DE ENSEÑANZA SECUNDARIA. AÑO 2006

EJERCICIO PRÁCTICO CORRESPONDIENTE A LA PRIMERA PRUEBA:

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

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

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

$$\text{Constante de disociación } K_d(Cd(NH_3)_4^{2+})=2,5 \cdot 10^{-7}$$

Referencias:

Comentado por MGT, Resuelto por sleepylavoisier en

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3533#p18561>

Cierta similitud a 1999-Galicia-Q3

<https://books.google.es/books?id=WB0E6Raux3oC&pg=PA4&lpg=PA4#v=onepage&q&f=false>

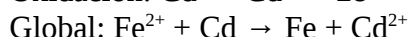
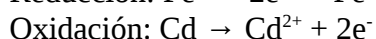
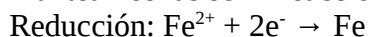
Problemas resueltos de química para ingeniería; Ed.Paraninfo; ISBN 978-84-9732-293-5 ;

Definiciones, conceptos previos y notación, "Reacción cuantitativa: ... reacciona el 99,9% del reactivo limitante"

Enunciado original no indica datos de amoniaco, pero en Castilla-La Mancha 2000 tampoco lo hacía y sí era imprescindible usarlo, por lo que se puede asumir que también se pretendía que se recordase:

$pK_b(NH_3)=4,75$ http://www.chembuddy.com/?left=BATE&right=dissociation_constants

Planteamos las semirreacciones, partiendo de que el hierro se reduzca como indica enunciado.



$E^{\circ}_{pila}=E^{\circ}_{cátodo}-E^{\circ}_{ánodo}=-0,44-(-0,40)=-0,04 \text{ V}$ negativo, no se produce espontáneamente esta "pila" / proceso redox en condiciones normales, ya que $\Delta G=-nFE$, y al ser $E<0$, $\Delta G>0$.

Utilizando la ecuación de Nernst para tener en cuenta las concentraciones distintas de valor normal 1 M, llegamos al mismo valor negativo.

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = -0,04 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,01}{0,01} = -0,04 \text{ V}$$

Para que se produzca el proceso redox, debe ser $E>0$, en el límite $E=0$, y para ello el término debido a las concentraciones debe ser lo suficientemente positivo. Para que el término debido a las

concentraciones sea positivo el cociente de reacción ($Q = \frac{[Cd^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$) deberá ser muy pequeño, de

modo que el logaritmo sea un número suficientemente negativo. Luego ya sabemos que en la situación final tenemos que tener $[Fe^{2+}] \gg [Cd^{2+}]$

Si pensamos en el valor de disociación que se da, al ser muy bajo implica que al añadir amoniaco se combinará rápidamente con los iones Cd^{2+} , lo que disminuirá su concentración, y variará el potencial. Al mismo tiempo que varíe la cantidad de Cd^{2+} variaría la de Fe^{2+} , ya que desplaza la



Sumando ambas $0,02-2y \approx 0$, lo que implica $y = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 0,01 \text{ M}$ como habíamos asumido.
Restando ambas $x \approx 0$, lo que cualitativamente podemos interpretar como que la contribución del proceso redox es despreciable frente a la del proceso de formación del complejo.

Sí podemos asumir $y \gg x$, pero en las expresiones anteriores no podemos sustituir $x \approx 0$ e $y \approx 0,01$ ya que aparecería un cero: necesitamos un valor de x e y orientativo, y una primera aproximación puede ser considerar el valor asociado solamente el equilibrio redox sin amoníaco presente, pero $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 + x - y = 0,0008509 \rightarrow x - y = -0,0091491$ que podríamos usar en expresiones.

Pero el valor real debe ser menor, ya que la formación del complejo consume iones cadmio y desplaza la reacción redox consumiendo iones hierro.

Podemos comprobar que eso es $0,0008509/0,01 = 8,509\%$ del valor inicial.

Enunciado indica "sea capaz de reducir al hierro" y lo interpretamos como "un proceso químico cuantitativo" (ver referencias) en el que ha sido capaz de reducir el 99,9% del hierro, que por estequiometría implica que se ha producido la misma cantidad de cadmio.

Eso implica que queda el 0,1% de Fe, y asumimos concentración final $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \cdot 0,1/100 = 10^{-5} \text{ M}$

Usando el equilibrio redox calculamos la cantidad de $[\text{Cd}^{2+}]$ que puede haber para que haya equilibrio y el potencial sea 0.

$$K_{eq. redox} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow 4,4436 \cdot 10^{-2} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{10^{-5}} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 4,4436 \cdot 10^{-7}$$

>La aproximación $x \gg y$ es válida (son 2 órdenes de magnitud)

Podemos plantear

$$0,01 + x - y = 10^{-5}$$

$$0,01 - x - y = 4,4436 \cdot 10^{-7}$$

Sumando ambas: $0,02 - 2y = 1,044436 \cdot 10^{-5} \rightarrow y = 0,00999477782$ (la aproximación $y = 0,01$ es válida)

Restando ambas $2x = 9,55564 \cdot 10^{-6} \rightarrow x = 4,77782 \cdot 10^{-6}$

En el equilibrio como base asumimos $c_0 \gg z$, por lo que sustituyendo

$$K_d = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \Rightarrow 2,5 \cdot 10^{-7} = \frac{4,4436 \cdot 10^{-7} [\text{NH}_3]^4}{0,00999477782}$$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt[4]{\frac{2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,00999477782}{4,4436 \cdot 10^{-7}}} = 0,2738 \text{ M}$$

Tenemos que $0,2738 = c_0 - 4y - z$

Si asumimos que $c_0 \gg z$, $c_0 = 0,274 + 4 \cdot 0,00999477782 = 0,3138 \text{ M}$

Validamos si es correcto

$$10^{-4,75} = \frac{z^2}{c_0} \Rightarrow z = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 0,3138} = 0,002362 \text{ M}$$

La aproximación sí es válida $z/c_0 = 0,002362/0,3138 < 1\%$