



3. Un agua residual tiene una concentración de iones Pb^{2+} de 10^{-2} mol/l, dado el carácter tóxico de esta especie química, se añade yoduro sódico en concentración $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l para conseguir su precipitación. También se encuentra presente Fe^{3+} en concentración de 10^{-2} mol/l.

- Calcular la concentración de Fe^{3+} que puede haber presente en la disolución para que éste no reaccione con el I^- .
- Se añade a la disolución un ligando (L^-) en concentración 0,5 mol/l que forma un complejo con Fe^{3+} de estequiometría FeL^{2+} . Calcular el pH mínimo necesario para que no se produzca la reacción de Fe^{3+} con I^- .
- Determinar la concentración de Pb^{2+} libre en la disolución si reacciona con I^- .

Datos:

Para los cálculos utilizar: $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$ mol/l y $[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 &= 0,77 \text{ V} & \varepsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 &= 0,53 \text{ V} & K_{a_{HL}} &= 10^{-7} \\ & & & & K_{\text{disoc}_{\text{FeL}^{2+}}} &= 10^{-8} \\ & & & & K_{s_{\text{PbI}_2}} &= 8,0 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Nota: durante el examen al menos en un tribunal se indica oralmente a todos los opositores que en los datos había una errata y en el dato para los cálculos debería decir $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$ en lugar de $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$ pero luego se corrige también oralmente aclarando que sí estaba bien.

Referencias:

Resuelto por Basilea en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181&p=18822#p18822>

Resuelto y comentado por Jal en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181&p=19977#p19963>

Resuelto en material de muestra de academia CEDE

https://www.serina.es/empresas/cede_muestra/106/PRACTICO%20MUESTRA.pdf

Química Analítica Básica. Introducción a los métodos de separación. Capítulo I: Ideas generales sobre los electrolitos y sus interacciones. Constantes condicionales; P.Sánchez Batanero, A.Sanz Medel; <https://books.google.es/books?id=x9DBFhT-G-oC&pg=PA39#v=onepage&q&f=false>

> Al ser concentraciones tan bajas y ser confuso opero con muchos decimales en lugar de hacer aproximaciones, y solamente resultado final lo expreso con 2 cifras significativas

a) Para que no reaccione, la reacción no tiene que ser espontánea, y no será espontánea si el potencial de la reacción es negativo o nulo.

Planteamos las reacciones: El Fe^{3+} sólo se puede reducir a Fe^{2+} .

Semirreacción reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Semirreacción oxidación: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

Reacción iónica global: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$

$$\text{Ecuación de Nernst } E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q; Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}, \quad E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q$$

Nota: la ecuación de Nernst puede parecer que depende de los coeficientes con los que se ajuste la reacción, pero no es así, ya que al dividir por el n° de electrones se corrige. Por ejemplo si se



tuviere ajustada a 1 e- sería $Fe^{3+} + I^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2 + Fe^{2+}$ y el cociente de reacción variaría, sería exactamente la raíz cuadrada del anterior, pero en ese caso $n=1$ y daría el mismo resultado.

$E^0 = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,77 - 0,53 = 0,24$ V (positivo, en condiciones normales sería espontánea: el término de la ecuación de Nernst debido a concentración no estándar debe ser muy importante para hacerla no espontánea, lo que implica que el logaritmo tiene que ser grande \rightarrow denominador muy pequeño)
 La concentración $[I^-] = 2 \cdot 10^{-2}$; es la misma que la indicada de NaI ya que está totalmente disociado.
 Si $E = 0$.

$$0,24 = \frac{0,05916}{2} \log \frac{[I_2] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^2} = \frac{0,05916}{2} \log \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-2})^2}{[Fe^{3+}]^2 (2 \cdot 10^{-2})^2}$$

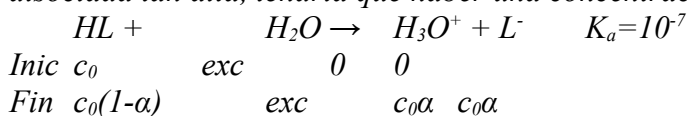
$$10^{8,11} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = \frac{10^{-4}}{[Fe^{3+}]^2} \Rightarrow [Fe^{3+}] = \sqrt{\frac{10^{-4}}{10^{8,11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}} = 6,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

La pregunta es “extraña” ya que enunciado indica ya valor de $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ M. Se debe entender que es para comprobar si con ese valor dado reaccionaría o no con el yodo; sí lo haría, y de ahí surge la necesidad de hacer “algo” para quitar el Fe^{3+} , que es lo que se hace en apartado b.

Una respuesta final y completa a la pregunta del enunciado de apartado a sería, con 2 cifras significativas: **“La concentración de Fe^{3+} que puede haber presente en la disolución para que éste no reaccione con el I^- debe ser menor de $6,2 \cdot 10^{-6}$ M, por lo que con el valor de $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ M indicando en el enunciado sí reaccionaría.”**

b) Problema de equilibrio. Enunciado indica que se añade 0,5 M de ligando L^- , y hay que usar ese dato sin tener que plantearse de donde viene (de añadir ácido HL que se disocia, de añadir una sal con L^- , ...)

>> Si queremos analizarlo, podemos comprobar que ese 0,5 no puede provenir solamente del ácido HL: si la constante de disociación del ácido es tan baja pero genera una concentración de especie disociada tan alta, tendría que haber una concentración de ácido muy alta:



Aproximamos $(1-\alpha) \approx 1$, y sabemos que $c_0\alpha = 0,5$ por ser $[L^-]$

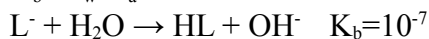
$$K_a = c_0\alpha^2 \rightarrow \alpha = 10^{-7}/0,5 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ (aproximación válida)}$$

$$c_0 = 0,5/2 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ M}$$

>> Claramente resultado sin sentido, ya no sería una disolución real y no valdrían las aproximaciones de disoluciones diluidas. Provenirá de disolver una sal, y el catión de la sal no nos interesa en este proceso.

¿Para qué usar entonces la constante de acidez de HL? \rightarrow para conocer la constante de basicidad de L^- como base conjugada y saber si producirá hidrólisis del agua, o en qué medida el ácido se puede disociar ante la disminución de ligandos L^- .

$$K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-7} = 10^{-7}$$



Este proceso de hidrólisis compite con la formación del ligando, proceso inverso al de la disociación del ligando, por lo que que es un proceso muy desplazado hacia la formación del ligando ya que $K_f = 1/K_a = 1/10^{-8} = 10^8$.

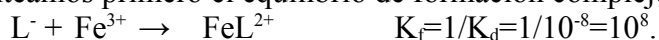
Realmente queremos que la formación del ligando se desplace lo suficiente para que la concentración de Fe^{3+} disminuya por debajo del valor calculado en el apartado a.

Tenemos dos equilibrios juntos ya que los ligandos L^- se consumen tanto para formación de



ligandos como para hidrólisis. Al ser mucho mayor K_f que K_b lo que ocurrirá es que la formación de ligandos consumirá todos los L^- que permita la cantidad de Fe^{3+} a eliminar (0,01 M), y luego esa disminución de L^- (restar 0,01 a 0,5) será compensada desplazando el equilibrio de hidrólisis hacia la izquierda / “disociando ácido”, por lo que el pH será algo más ácido que si solamente tuviésemos los 0,5 M de L^- .

Planteamos primero el equilibrio de formación complejo:



Inic: a b 0

Equ: a-y b-y y

Nuestro objetivo es que en equilibrio tengamos como máximo $[Fe^{3+}] = b - y = 6,23 \cdot 10^{-6} = 10^{-2} \cdot y \rightarrow y = 0,00999377$ M

Utilizando el concepto de constante de disociación que es la inversa de la formación del ligando, si averiguamos la concentración a de L^- .

$$K_d = \frac{(a-y)(b-y)}{y}$$

$$10^{-8} = \frac{(a - 0,00999377) 6,23 \cdot 10^{-6}}{0,00999377}; 10^{-8} \cdot \frac{0,00999377}{6,23 \cdot 10^{-6}} = a - 0,00999377$$

$$a = 0,0100098 \text{ M}$$

Vemos que en el equilibrio tendremos $[L^-] = a - y = 0,0100098 - 0,00999377 = 1,603 \cdot 10^{-5}$ M

No podemos partir de $a = 0,5$ o no se cumpliría el equilibrio de disociación; para que se cumpla la concentración a no es 0,5 sino mucho menor: toda la diferencia se lo tiene que llevar el equilibrio de hidrólisis, ya que este equilibrio del complejo está limitado por la cantidad de Fe^{3+} que es pequeña.

En el equilibrio de hidrólisis ($L^- + H_2O \rightarrow HL + OH^-$), como la K_b de L^- es tan baja (el equilibrio de hidrólisis está muy desplazado hacia la izquierda), el que haya una cantidad tan baja de L^- (“reactivo”) como exige el equilibrio de formación del complejo exigirá que los “productos” de la derecha (OH^-) estén en unas concentraciones todavía mucho menores, por lo que el pH tendrá que ser muy ácido.

$$K_b = \frac{[HL][OH^-]}{[L^-]} = 10^{-7} \quad \text{Siendo } [L^-] \text{ muy pequeño y } [OH^-] \ll [L^-]$$

Por lo tanto no podemos plantear el equilibrio con una concentración inicial nula de OH^- , sino cierta cantidad, que será muy pequeña, asociada al equilibrio iónico del agua, por lo que tendrá que haber una gran cantidad de ácido presente que reduzca la cantidad H_3O^+ , habiendo pocos de OH^- .



Inic a' exceso 0 0

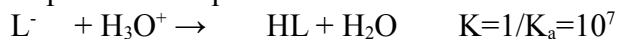
Equ a'-x exceso x x

Como sabemos del equilibrio anterior que en equilibrio tenemos que tener como máximo $[L^-] = a' - x = 1,603 \cdot 10^{-5}$ M

Si tomamos $a' = 0,5 - 0,0100098 = 0,4899902$ (la cantidad de L^- que queda tras formación ligandos consumiendo “todo” el Fe^{3+} (por estar muy desplazado $K_f = 10^8$)), por lo que $x = 0,4899902 - 1,603 \cdot 10^{-5} = 0,48997417$ M

$$K_b = \frac{x \cdot x}{a' - x} \Rightarrow 10^{-7} \neq \frac{0,48997417^2}{6,23 \cdot 10^{-6}}$$

Sale resultado sin sentido... al ser tan ácido manejar OH^- con valor 0 es poco adecuado y es más realista plantear el equilibrio con cantidad concreta de oxonios, que serán muy abundantes.





Inic a' z 0 exceso
 Equ a'-x z-x x exceso

$$K = \frac{x}{(a'-x)(z-x)}; 10^7 = \frac{0,48997417}{1,603 \cdot 10^{-5} \cdot (z - 0,48997417)}$$

$$0,003056607 = z - 0,48999377 \Rightarrow z = 0,493050377 \text{ M}$$

Inicialmente $\text{pH} = -\log(0,493050377) = 0,31$, extremadamente ácido.

En el equilibrio $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,493050377 - 0,48997417) = 2,51$, menos ácido, se han consumido oxonios para eliminar ligandos.

*Validación numérica: estos valores cumplen ambas constantes de equilibrio.

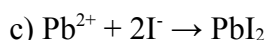
$$\frac{1}{K_a} = 10^7 \approx \frac{0,48997417}{1,603 \cdot 10^{-5} \cdot (0,493050377 - 0,48997417)}$$

$$K_f = 10^8 \approx \frac{0,00999377}{6,23 \cdot 10^{-6} \cdot 1,603 \cdot 10^{-5}}$$

*Validación lógica: el pH tiene que ser muy ácido, tenemos L^- que es una base conjugada en una concentración muy alta, y tenemos que tener un pH que haga que el equilibrio de esa base conjugada se desplace mucho hacia la forma no disociada.

Enunciado no indica explícitamente si añade el I^- antes que el L^- o al revés, aunque parece más razonable que se añada primero el ligando, y así se evite la reacción de Fe^{3+} con I^- que ya habría producido si se añade primero el I^- . Pero si se añade primero yoduro con ese pH 0,31 y luego el ligando cuando ya tiene el I^- , esa reacción se invertiría y el hierro pasaría al complejo, en cierta interpretación se puede decir que en ese momento "no se produce la reacción" del Fe^{3+} con el I^- . También se puede pensar que estamos idealizando que en el agua residual no hay más de lo que indica el enunciado y podemos conocer la variación de pH asociada a añadir el ligando.

Una respuesta final y completa a la pregunta del enunciado de apartado b sería, con 2 cifras significativas: **"para que no se produzca la reacción de Fe^{3+} con I^- tras añadir L^- 0,5 M, debido a que el Fe^{3+} se combinará formando el complejo FeL^{2+} y no quedará suficiente Fe^{3+} para que reaccione con el yoduro, el pH en el equilibrio debe ser 2,5 (que se puede asociar a un el pH inicial de 0,31 antes de añadir el ligando idealizando el agua residual)"**



En equilibrio $K_s = 8 \cdot 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$

Realmente tenemos $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ por enunciado y procedente del yoduro de sodio $[\text{I}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ por lo que $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-4} > K_s = 8 \cdot 10^{-9}$ luego precipitará.

Al precipitar va disminuyendo la cantidad hasta que se alcanza el equilibrio

$\text{Pb}^{2+} +$	$2\text{I}^- \rightarrow$	PbI_2
inic 10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	0
equi $10^{-2}-x$	$2 \cdot 10^{-2}-2x$	x

$$K_s = 8 \cdot 10^{-9} = (10^{-2}-x)(2 \cdot 10^{-2}-2x)^2 = 4(10^{-2}-x)^3 \rightarrow (10^{-2}-x) = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,26 \cdot 10^{-3}$$

$x = 10^{-2} - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0,00874 \text{ M}$ (masa de precipitado entre volumen de disolución, aunque realmente no está disuelto)

El enunciado pide la $[\text{Pb}^{2+}]$ libre, luego restamos la precipitada y es $[\text{Pb}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Una respuesta final y completa a la pregunta del enunciado de apartado c sería, con 2 cifras significativas: **"la concentración de Pb^{2+} libre en la disolución si reacciona con I^- es $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ "**