



## PAÍS VASCO 2021

### EJERCICIO K1

DAVID MOLDES PLAZA (@DAVIDMPB)

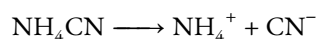
En la reacción de síntesis industrial del cianuro amónico se hacen reaccionar cianuro potásico y cloruro amónico en medio acuoso. Los productos se han separado en los recipientes A y B a 25 °C.

- En el recipiente A se tienen 10 L de  $\text{NH}_4\text{CN}$  0.162 M. Calcúlese el pH de dicha disolución.
- En el recipiente B se realiza una electrólisis a 50 L de  $\text{KCl}$   $3.24 \times 10^{-2}$  M durante 30 minutos aplicando una intensidad de 2.1 A. Calcúlese el volumen de gas recogido en el ánodo medido a 710 mmHg y 25 °C.

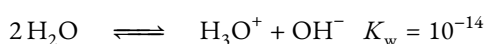
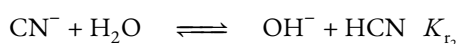
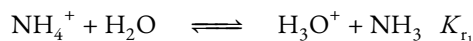
Datos:  $K_a(\text{HCN}) = 4.9 \times 10^{-10}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $F = 96\,500 \text{ C/mol}$ ;  
 $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.93 \text{ V}$

### Solución

- Siguiendo el MÉTODO SISTEMÁTICO<sup>1</sup>. En primer lugar, como el cloruro de amonio es un electrolito fuerte, se disociará completamente en sus iones:



Acto seguido, como el amonio es un ácido débil del sistema  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  y el cianuro es una base débil del sistema  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ , tendrán reacciones con el agua, liberando hidronios e hidroxilos. Además, el agua tendrá su propio equilibrio de AUTOPROTÓLISIS<sup>2</sup>:



De forma cualitativa, ¿podemos saber en este punto si el pH de la disolución resultante será ácido o básico? La respuesta es que sí. Lo único que tenemos que comparar son las constantes de reacción de los equilibrios planteados. El equilibrio con mayor  $K_r$  aportará más hidronios (o hidroxilos) y, por tanto, condicionará el pH de la disolución. Para el equilibrio del amonio, la constante de reacción coincide con la constante de acidez del sistema  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , que por simplicidad denotaremos como  $K_1$ . Como el enunciado nos da la constante de basicidad, operamos convenientemente:

$$K_{r_1} \equiv K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-9.25}$$

De forma similar se puede calcular la constante de reacción del equilibrio ácido/base del cianuro:

$$K_{r_2} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_2} = 10^{-4.69}$$

<sup>1</sup> Si quieres aprender más sobre este método, en [este hilo de Twitter](#) lo explico con más detalle.

<sup>2</sup> En realidad, es un anfótero ácido/base. Más información [aquí](#).

Por tanto, llegamos a que  $K_{r_2} \gg K_{r_1}$ . El anion cianuro es una base bastante más fuerte de lo que es el amonio como ácido, arrancará más protones al agua (generando más hidroxilos) y, en consecuencia, provocará que el pH de la disolución sea básico ( $\text{pH} > 7$ ).

Ahora pasemos a ver el cálculo cuantitativo de este problema. Ya hemos planteado los tres equilibrios que tienen lugar. Antes de plantear las ecuaciones, debemos ver cuántas incógnitas tenemos que determinar, en este caso seis:  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{CN}^-]$ ,  $[\text{HCN}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$ . Así, necesitaremos SEIS ECUACIONES para resolver el sistema. Si empezamos por los BALANCES DE MATERIA, vemos que el enunciado nos dice que la concentración nominal de la sal que se ha formado es de 0.162 M. Como la relación estequiométrica entre la sal y sus dos iones es uno a uno, tendremos que cada uno de esos iones estará en la misma concentración que la sal inicial. Y no sólo eso, la suma de la concentración de todas las especies que haya podido dar tanto el amonio como el cianuro, deben dar esa concentración inicial (pues la materia no se genera de forma espontánea, se conserva), llegando a nuestras primeras sencillas dos ecuaciones:

$$C_0 = 0.162 \text{ M} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (1)$$

$$C_0 = 0.162 \text{ M} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] \quad (2)$$

Lo más fácil es seguir planteando el BALANCE DE CARGAS, pues la disolución debe ser neutra<sup>3</sup>:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Sólo nos faltan tres ecuaciones, que son las tres constantes de equilibrio involucradas en las reacciones que hemos planteado inicialmente. Como las verdaderas constantes son las de acidez (pues las de basicidad se definen según las primeras), vamos a dejarlo todo en función de las constantes de acidez de cada sistema, así como de la constante de autoprotólisis del agua:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.25} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 10^{-9.30} \quad (5)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14.0} \quad (6)$$

El sistema es resoluble, y una de las estrategias para enfrentarse a este tipo de sistemas no lineales consiste en emplear las FRACCIONES MOLARES, y sustituir en el balance de cargas, para que así todo quede en función en exclusiva de la concentración de protones<sup>4</sup>.

$$\chi_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_0} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + \frac{K_1[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1}$$

$$\chi_{\text{CN}^-} = \frac{[\text{CN}^-]}{C_0} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]} = \frac{[\text{CN}^-]}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{K_2} + [\text{CN}^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_2}$$

En ambos casos, se puede despejar  $[\text{NH}_4^+]$  y  $[\text{CN}^-]$  para que quede en función de  $C_0$ , y  $K_1$  o  $K_2$ .

<sup>3</sup> PRINCIPIO DE ELECTRONEUTRALIDAD.

<sup>4</sup> Estas ecuaciones son válidas porque el volumen permanece constante, lo que permite que se simplifique y la fracción molar pueda ser definida tanto con el número de moles como con la concentración.

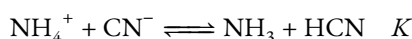
Introduciendo estas expresiones en el balance de cargas (y poniendo los hidroxilos en función de los hidronios), nos queda el polinomio completo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_0 \cdot K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_2} - \frac{C_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1} \quad (7)$$

Nos encontramos ante un polinomio de cuarto grado, por lo que tendrá solución analítica exacta<sup>5</sup>. Operando convenientemente, se llega a una expresión para dejar todo en función de los coeficientes:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^4 + (K_1 + K_2 + C_0) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_1 K_2 - K_w) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_2 K_1 C_0 + K_w K_1 + K_w K_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_2 K_1 = 0 \quad (8)$$

Ahora bien, en una situación de oposición, no seremos capaces de sacar las raíces de dicho polinomio (a no ser que nos sepamos la fórmula correspondiente). Así, será necesario hacer APROXIMACIONES. Para ello, es imprescindible plantear cuál es el equilibrio principal en disolución, que será aquel en el que reaccione la base más fuerte con el ácido más fuerte presentes. En este caso, tanto el amonio como el cianuro son un ácido y una base más fuertes que el  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, por lo que preferentemente reaccionarán entre ellos. Así pues, la REACCIÓN PRINCIPAL será:



La constante de equilibrio de esta reacción ( $K$ ) se puede expresar en función de las constantes de acidez de los dos sistemas implicados:

$$K = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CN}^-]} = \frac{K_1}{K_2} = 10^{0.05}$$

Como vemos,  $K$  es varios órdenes de magnitud mayor que  $K_1$  y  $K_2$ , indicando que va a estar más favorecido. Atendiendo a este equilibrio, parece razonable suponer que las concentraciones de cianuro y amonio serán similares ya que su  $C_0$  es igual, y reaccionan en relación 1:1. Además, también se forman en la misma relación estequiométrica el amoníaco y el ácido cianhídrico, por lo que también podremos aproximar que ambas concentraciones serán parecidas. Multiplicando las constantes de acidez, llegamos a un polinomio de segundo grado muy sencillo:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (9)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 10^{-9.30}} = 5.30884 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Por tanto, el pH (aproximado) de la disolución será de 9.275 00, daríamos el resultado como  $\text{pH} = 9.3$ .

<sup>5</sup> Resolviendo con Matlab®:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exacto}} = 5.31008 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH}_{\text{exacto}} = 9.27489,$$

lo que supone un error relativo de menos del 0.0012 %, indicando que la aproximación que hacemos a continuación es muy buena. Además, podemos ver que el pH resultante aparentemente no depende de la concentración inicial de la sal (en la fórmula aproximada no aparece el término  $C_0$ ). Sin embargo, a concentraciones diluidas ( $< 10^{-3} \text{ M}$ ) el término que aparece en el coeficiente cúbico empieza a ser más importante, ya que la  $C_0$  comienza a ser de un orden de magnitud similar a la de las constantes de acidez, los errores (siempre por exceso) van siendo cada vez mayores cuanto más diluimos, lo que tiene sentido pues nos acercaremos a un pH más neutro. Por ejemplo, para  $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$ , el error relativo ya supera el 1 %. Aún así el error podría ser asumible ( $< 5 \%$ ), ya que existen otras fuentes de incertidumbre que contribuirán más, como el enrase del matraz para preparar la disolución.

Los otros parámetros que pueden diferenciar la solución exacta de la aproximada, son los valores de las constantes de acidez, si por ejemplo  $K_1 = 10^{-7}$  (amonio fuera un ácido un poco más fuerte),  $\text{pH}_{\text{exacto}} = 8.15$ , pero aquí el error ya sí sería bastante grande ( $> 13 \%$ ). La conclusión es que la aproximación funciona bien cuando  $K_1$  y  $K_2$  son de un orden de magnitud similar pero de pequeño valor ( $< 10^{-7}$ ), y cuando se trabaja a  $C_0 > 10^{-5} \text{ M}$ . De no cumplirse estas condiciones, habría que resolver el polinomio de forma exacta, o bien plantear aproximaciones distintas. Por último, faltaría comprobar que las aproximaciones que hemos realizado son razonables, para ello calculamos las cuatro concentraciones de las especies que hemos asumido que son iguales:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1} = 0.07867 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_0 \cdot K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1} = 0.08333 \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{C_0 \cdot K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_2} = 0.07867 \text{ M}$$

$$[\text{HCN}] = \frac{C_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_2} = 0.08333 \text{ M}$$

La aproximación era que  $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{CN}^-]$  y que  $[\text{NH}_3] \approx [\text{HCN}]$ , sustituyendo los valores de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  obtenida con dicha aproximación, vemos que ésta se verifica. Así podríamos justificar que la aproximación es buena si no tenemos medios para calcular el error relativo (para lo que necesitaríamos una calculadora programable en el examen). La incógnita que faltaría sería  $[\text{OH}^-]$ , que se obtiene con  $K_w$  y  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , resultando  $[\text{OH}^-] = 1.88 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

- b) En este apartado, cambiamos de tercio y vamos a tratar con EQUILIBRIOS RÉDOX. Nos dicen que se lleva a cabo la ELECTROLISIS del KCl. Una electrolisis no es más que el empleo de energía eléctrica para hacer que una reacción termodinámicamente desfavorable, ocurra. Atendiendo a los potenciales de reducción, la única reacción que podría tener lugar sería:

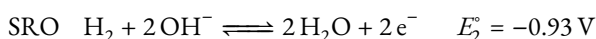
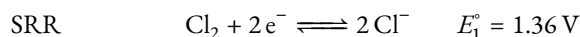


O si planteamos el equilibrio en medio ácido (el pH = 7.00 por lo que en principio no debería ser más probable uno que otro):



No obstante, el potencial rédox que nos proporciona el ejercicio es del sistema  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , así que asumimos que la reacción tiene lugar en medio básico.

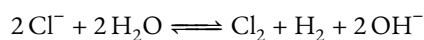
La constante de reacción ( $K_r$ ) se puede calcular porque, en el equilibrio, el potencial de la disolución será único y debe ser igual a los potenciales rédox<sup>6</sup> de cada una de las semirreacciones:



Igualando los potenciales de cada semirreacción y empleando la ECUACIÓN DE NERNST<sup>7</sup> (en condiciones de 25 °C):

$$\begin{aligned} E_1 &= E_2 \\ E_1^\circ + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} &= E_2^\circ + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[\text{OH}^-]^2}{p_{\text{H}_2}} \\ E_1^\circ - E_2^\circ &= \frac{0.059}{2} \cdot \log \left( \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}} \right) = \frac{0.059}{2} \cdot \log K_r \\ K_r &= 10^{\frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.059}} = 10^{77.6} \end{aligned}$$

Es decir, termodinámicamente la reacción es muy favorable (suele ser el caso para los equilibrios rédox). No obstante, el ejercicio nos dice que vamos a llevar a cabo una electrolisis, es decir, la reacción que queremos provocar es<sup>8</sup>:



Para calcular el volumen de gas desprendido, debemos atender a la estequiometría de la reacción, y supondremos que los gases son ideales (la aproximación que aplicamos). Después tenemos que considerar las condiciones de trabajo, la reacción seguramente no se haya completado de forma cuantitativa porque hemos aplicado una cierta intensidad de corriente un tiempo limitado. Lo que podemos calcular es la cantidad de carga ( $q$ , en culombios) que ha sido aportada, pues está directamente relacionada con la cantidad de moles de sustancia que reacciona (primera y segunda ley de Faraday).

<sup>6</sup> Me parece que hay una errata, y el potencial de reducción estándar del sistema  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  es  $-0.83 \text{ V}$ , y no  $-0.93 \text{ V}$ . Sea como fuere, no afecta en absoluto a la resolución.

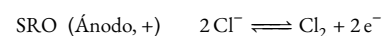
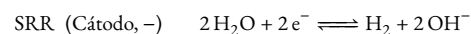
<sup>7</sup> Para una pareja rédox  $i$  que gana  $n$  electrones, su potencial es:

$$E_i = E_i^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log \left( \frac{\prod [\text{Ox.}]^{\nu_{\text{Ox.}}}}{\prod [\text{Red.}]^{\nu_{\text{Red.}}}} \right)$$

<sup>8</sup> Si calculásemos la constante de reacción  $K_r$ , llegaríamos a una expresión similar y el resultado sería (evidentemente) el inverso de  $K_r$ :

$$K_r = 10^{\frac{2(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0.059}} = 10^{-77.6}$$

La reacción no es favorable. Para que lo sea, tendremos que aportar energía. Lo más sencillo es crear un sistema de electrodos, imponiendo una diferencia de potencial para *forzar* al  $\text{H}_2\text{O}$  a captar electrones (dando hidrógeno), y provocando así que el cloruro ceda electrones, transformándose en cloro gas. El electrodo donde se produce la reducción será el cátodo (y tendrá signo negativo) y ahí se producirá hidrógeno, mientras que la oxidación se dará en el ánodo (signo positivo), generándose cloro:



Para que se dé la reacción, es imprescindible que la diferencia de potencial que imponamos ( $\Delta V$ ) sea  $\Delta V > E_2^\circ - E_1^\circ$ . Además, habrá que añadir un poco más para superar la sobretensión ( $\eta$ ) debido a diversos factores en los que no vamos a profundizar.

Como la carga sólo puede ser transportada por los electrones y 1 mol de electrones siempre transporta la misma cantidad ( $\approx 96\,500\text{ C} = F$ ), podemos saber exactamente la cantidad de moles de electrones involucrados, así como la cantidad de moles tanto de  $\text{Cl}_2$  como de  $\text{H}_2$  creados. No obstante, el problema sólo nos pide la cantidad de gas que se recoge en el ánodo (donde siempre se produce la oxidación), por lo que nos está preguntando por el volumen de  $\text{Cl}_2$ :

$$n_{\text{Cl}_2} = 2.1 \cdot 1800\text{ C} \cdot \frac{1\text{ mol e}^-}{96\,500\text{ C}} \cdot \frac{1\text{ mol Cl}_2}{2\text{ mol e}^-} = 0.0196\text{ mol Cl}_2$$

Haciendo uso de la ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES IDEALES, se calcula el volumen que ocupa dicho número de moles generados como consecuencia de la electrolisis<sup>9</sup>:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0.0196 \cdot 0.08206 \cdot 298.15}{711\text{ mmHg} \cdot \frac{1\text{ atm}}{760\text{ mmHg}}} = 0.51\text{ L}$$

<sup>9</sup> Los datos del enunciado se dan con dos y tres cifras significativas, así que el resultado se debe dar únicamente con dos cifras significativas.