

QUIMICA ANALITICA-EQUILIBRIO DE PRECIPITACION

1.- Calcular la solubilidad en g/l de las siguientes sales:

a) MgNH_4PO_4 $K_s = 2.5 \cdot 10^{-13}$ b) Ag_3AsO_4 $K_s = 10^{-22}$ c) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_s = 10^{-42}$

2.- Se tienen 50 mL de una disolución de NaI, NaBr, NaCl 0.02 M en cada sal. Se añade gota a gota AgNO_3 . Calcular:

a) orden de precipitación

b) $[\text{I}^-]$ cuando empieza a precipitar Br^-

c) $[\text{Br}^-]$ cuando comienza a precipitar Cl^-

3.- Cuántos gramos de AgNO_3 hay que añadir a 50 mL de una disolución que contiene KBr y KI en concentración 0.01 M en cada sal para que precipite totalmente el AgI pero no el AgBr?

4.- Encontrar una expresión general para la solubilidad del Ag_2S en función de $[\text{H}^+]$.

5.- Calcular la $[\text{H}^+]$ necesaria para disolver en un litro de agua los siguientes precipitados:

a) 0.01 mol de SrF_2 b) 0.01 mol de MnS

6.- Calcular la solubilidad en mol/l del $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_s = 10^{-42}$) cuando $\text{pH} = 4$.

7.- Calcular la concentración de NH_4^+ necesaria para impedir la precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en una disolución que es 0.25 M en Mg^{2+} y 0.5 M en NH_3 .

8.- Tenemos que $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.1$ M. Calcular:

$[\text{Al}^{3+}]$ que queda sin precipitar a $\text{pH} = 6$

pH al que comienza a precipitar el $\text{Al}(\text{OH})_3$

Intervalo de pH que permita la separación cuantitativa.

9.- A 200 mL de disolución 0.125 M de H_2SO_4 se le añaden 200 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.25 M. Calcular la concentración final de sulfato y bario así como el pH de la disolución resultante.

10.- Si tenemos una disolución formada por 1 mL de NaCl 0.01 M, 10 mL de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 10^{-4} M y 1 mL de NaI 0.01 M, se formará algún precipitado?

11.- Una disolución es 0.01 M en Ca^{2+} , 1 M en EDTA y 0.1 M en oxalato. ¿Precipitará el oxalato cálcico?

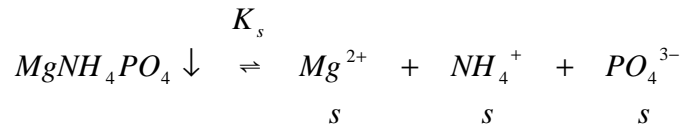
12.- Calcular la solubilidad del AgBr en mM en NH_3 1 M.

13.- Qué concentración de NH_3 en exceso se necesita para disolver el AgI resultante de la mezcla de 50 mL de AgNO_3 0.2 M con 50 mL de HI 0.4 M?

14.- Calcular los moles de NH_4Cl que hay que añadir a un litro de una disolución de Co^{2+} 0.20 M para que éste no precipite al saturarla con H_2S (la concentración de H_2S permanece constante e igual a 0.1 M) a $\text{pH} = 6.5$. $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.75$; $K_{ps}(\text{CoS}) = 2.0 \times 10^{-25}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14}$. $K_f(\text{Co}(\text{NH}_3)_6) = 10^{35.1}$. Repetir el problema a $\text{pH} = 7.5$.

1.- Calcular la solubilidad en g/l de las siguientes sales:

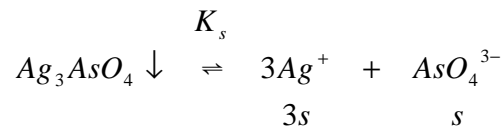
a) $MgNH_4PO_4$ $K_s = 2.5 \cdot 10^{-13}$ b) Ag_3AsO_4 $K_s = 10^{-22}$ c) $Pb_3(PO_4)_2$ $K_s = 10^{-42}$



$$K_s = s^3 \quad \therefore \quad s = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{2.5 \cdot 10^{-13}} = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

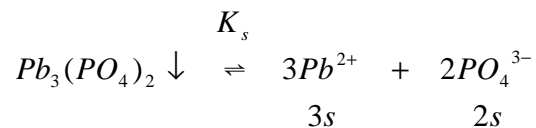
Multiplicando por el peso molecular del fosfato amónico magnésico resulta la solubilidad en g/L:

$$s = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} * 137.28 \text{ g/mol} = 8.65 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$



$$K_s = (3s)^3 * s = 3^3 * s^4 \quad \therefore \quad s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{10^{-22}}{27}} = 1.38 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$s = 1.38 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} * 462.53 \text{ g/mol} = 6.41 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$$



$$K_s = (3s)^3 * (2s)^2 = 3^3 * 2^2 * s^5 \quad \therefore \quad s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{3^3 * 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-42}}{108}} = 1.56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

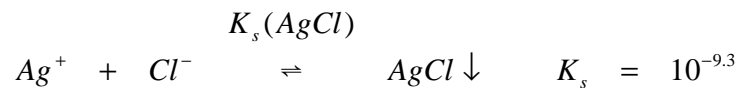
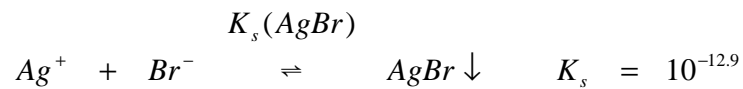
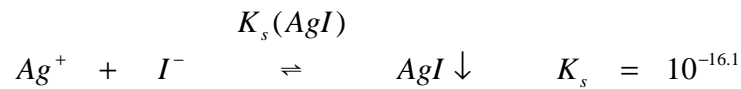
$$s = 1.56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} * 811.51 \text{ g/mol} = 1.27 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$$

2.- Se tienen 50 mL de una disolución de NaI, NaBr, NaCl 0.02 M en cada sal. Se añade gota a gota AgNO_3 . Calcular:

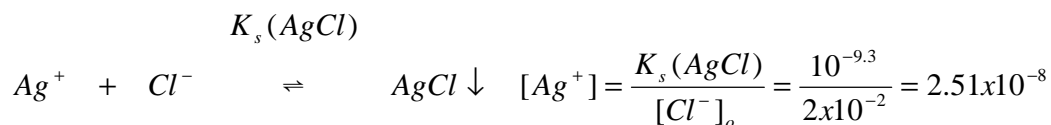
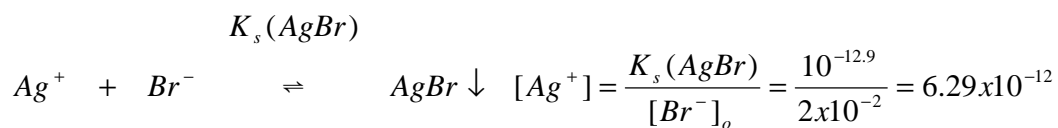
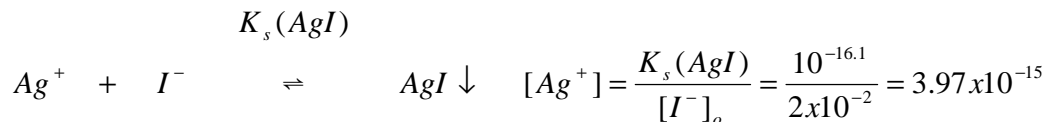
a) orden de precipitación

b) $[\text{I}^-]$ cuando empieza a precipitar Br^-

c) $[\text{Br}^-]$ cuando comienza a precipitar Cl^-



Para calcular el orden de precipitación se debe calcular la cantidad de agente precipitante que requiere cada uno de los haluros. Como la estequiometría de los equilibrios es la misma en todos los casos y también lo son las concentraciones iniciales, basta con observar los productos de solubilidad, de tal forma que el primero que precipita es el más insoluble. En el caso que nos ocupa, primero precipita AgI, después AgBr y finalmente AgCl. No obstante, calculamos la concentración de plata que existe en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los haluros. En este preciso momento, la concentración de haluro es la inicial.



Observamos que el que menos plata necesita para precipitar es el I^- , luego Br^- y el finalmente Cl^- .

Para calcular la $[I^-]$ cuando empieza a precipitar Br^- , tenemos en cuenta que en ese momento la concentración de plata es 2.51×10^{-8} , valor que llevamos al producto de solubilidad del $AgBr$ para obtener la concentración de Br^- :

$$[I^-] = \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+] \text{ cuando precipita } Br^-} = \frac{10^{-16.1}}{6.29 \times 10^{-12}} = 1.26 \times 10^{-5}$$

Se observa que la concentración de I^- ha disminuido mas que su milésima parte (2×10^{-5}), por lo que yoduro se puede separar cuantitativamente de bromuro.

Para calcular la $[Br^-]$ cuando empieza a precipitar Cl^- , tenemos en cuenta que en ese momento la concentración de plata es 6.29×10^{-12} , valor que llevamos al producto de solubilidad del AgI para obtener la concentración de I^- :

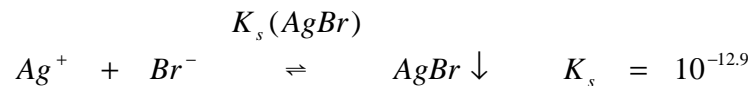
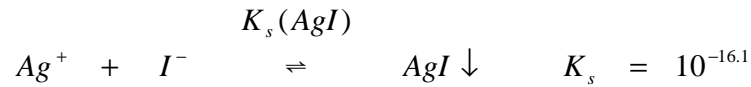
$$[Br^-] = \frac{K_s(AgBr)}{[Ag^+] \text{ cuando precipita } Cl^-} = \frac{10^{-12.9}}{2.51 \times 10^{-8}} = 5.03 \times 10^{-5}$$

En este caso cloruro interfiere en la precipitación cuantitativa de bromuro ya que antes de precipitar cuantitativamente bromuro comienza a precipitar cloruro. En este caso, la concentración de bromuro no ha disminuido a su milésima parte sino:

$$\text{Reducción de } Br^- = \frac{2 \times 10^{-2}}{5.03 \times 10^{-5}} = 397.6$$

3.- Cuántos gramos de AgNO_3 hay que añadir a 50 mL de una disolución que contiene KBr y KI en concentración 0.01 M en cada sal para que precipite totalmente el AgI pero no el AgBr ?

Primero se ha de comprobar que I^- y Br^- se pueden separar por precipitación con Ag^+ :



La concentración de I^- cuando finaliza la precipitación cuantitativa de I^- es la milésima parte de la concentración inicial, es decir: $10^{-2} * 10^{-3} = 10^{-5}$ M.

La concentración de I^- cuando empieza a precipitar Br^- :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]_o} = \frac{10^{-12.9}}{10^{-2}} = 1.26 \times 10^{-11}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+] \text{ cuando precipita } \text{Br}^-} = \frac{10^{-16.1}}{1.26 \times 10^{-11}} = 6.30 \times 10^{-6}$$

Que es menor que 10^{-5} , por lo que la separación es cuantitativa.

También se puede calcular la concentración de plata a la que termina de precipitar I^- y comprobar si a esa concentración AgBr precipita (producto iónico > producto de solubilidad).

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{I}^-]_{pf}} = \frac{10^{-16.1}}{10^{-2} * 10^{-3}} = 7.94 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] * [\text{Br}^-] = 7.94 \times 10^{-12} * 10^{-2} = 7.94 * 10^{-14} < K_s(\text{AgBr}) = 1.26 \times 10^{-13} \text{ (no precipita)}$$

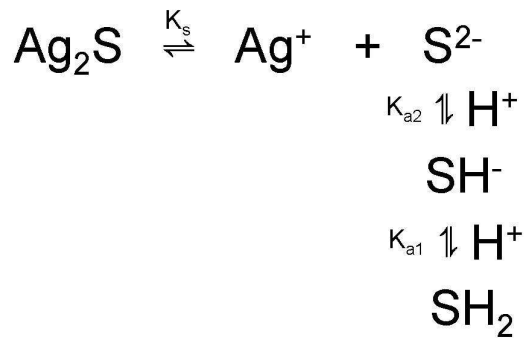
Los gramos de AgNO_3 se obtienen de los moles de AgNO_3 gastados en la precipitación:

$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = V_{\text{Ag}^+} * N_{\text{Ag}^+} = V_m * N_{\text{I}^-} = \text{moles}_{\text{I}^-}$$

Para obtener los gramos de AgNO_3 basta multiplicar los moles de Ag^+ por el peso molecular del AgNO_3 :

$$\text{gr AgNO}_3 = 50 * 10^{-3} * 10^{-2} * 169 = 0.0845 \text{ g de AgNO}_3$$

4.- Encontrar una expresión general para la solubilidad del Ag_2S en función de $[H^+]$.

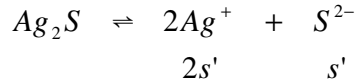


$$K_s = 1.6 \times 10^{-49}$$

$$K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-15}$$

La protonación del sulfuro hace que el equilibrio de disociación del sulfuro de plata se desplace a la derecha, por lo que la solubilidad aumenta: $s' > s$. Teniendo en cuenta los valores de K_{a1} y K_{a2} , este efecto es sensible incluso a pH básico.



$$K_s' = [Ag^+]'^2 * [S^{2-}]' = (2s')^2 * s' = 4s'^3 \qquad s' = \sqrt[3]{\frac{K_s'}{4}}$$

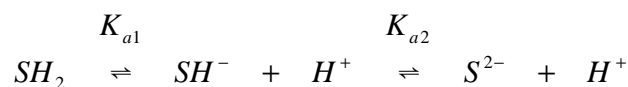
Ag^+ no sufre reacción lateral por lo que $[Ag^+]' = [Ag^+]$. Por otra parte, ya que el sulfuro sufre reacción lateral, $[S^{2-}]' = [S^{2-}]/\alpha_{S^{2-}}$.

$$K_s' = [Ag^+]'^2 * [S^{2-}]' = [Ag^+]^2 * \frac{[S^{2-}]}{\alpha_{S^{2-}}} = \frac{K_s}{\alpha_{S^{2-}}}$$

Por lo que:

$$s' = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\alpha_{S^{2-}}}}$$

K_s no depende de la $[H^+]$. La relación entre s' y la concentración de protones está en el coeficiente de reacción lateral del sulfuro con los protones:



$$K_{a1} = \frac{[SH^-][H^+]}{[SH_2]} \quad \therefore [SH_2] = \frac{[SH^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[SH^-]} \quad \therefore [SH^-] = \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]'} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [SH^-] + [SH_2]} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}} + \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

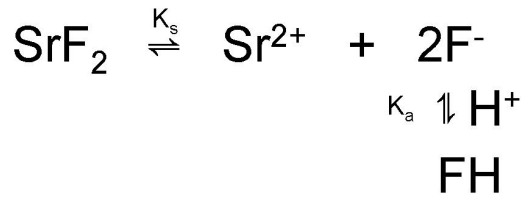
Sustituyendo en la expresión de la solubilidad condicional:

$$s' = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\alpha_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

Cuanto más ácido sea el pH, mayor se hace la diferencia entre s' y s . Esta expresión puede llevar a la conclusión de que a pH básico, las reacciones laterales del sulfuro no son significativas, pero observando los valores de K_{a1} y K_{a2} (SH_2 es un ácido muy débil) se concluye todo lo contrario ya que incluso a pH básico el sulfuro se encuentra protonado.

En este ejercicio se ha despreciado la posible reacción lateral de la plata con los hidróxidos.

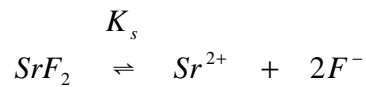
5.- Calcular la $[H^+]$ necesaria para disolver en un litro de agua los siguientes precipitados:
a) 0.01 mol de SrF_2 b) 0.01 mol de MnS



Si se disuelve todo el fluoruro de estroncio:

$[Sr^{2+}] = 10^{-2} M$, el estroncio no sufre reacciones laterales con los protones.

$[F^-]' = 2 \times 10^{-2} M = [F^-] + [FH]$, el fluoruro se protona formando el ácido fluorhídrico.



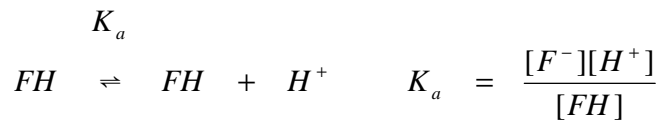
El valor de K_s' será:

$$K_s' = [Sr^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 10^{-2} \cdot (2 \times 10^{-2})^2 = 4 \times 10^{-6}$$

y el valor del coeficiente de reacción lateral del fluoruro con los protones:

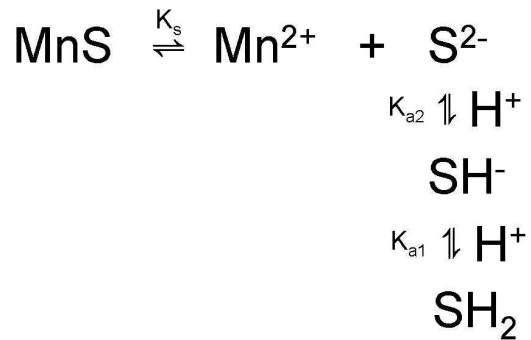
$$K_s' = [Sr^{2+}] \cdot [F^-]^2 = [Sr^{2+}] \cdot \left(\frac{[F^-]}{\alpha_{F^-}} \right)^2 = \frac{K_s}{\alpha_{F^-}^2} \quad \therefore \alpha_{F^-} = \sqrt{\frac{K_s}{K_s'}}$$

$$\alpha_{F^-} = \sqrt{\frac{K_s}{K_s'}} = \sqrt{\frac{2.5 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-6}}} = 0.025$$



$$\alpha_{s^{2-}} = \frac{[F^-]}{[F^-]'} = \frac{[F^-]}{[F^-] + [FH]} = \frac{[F^-]}{[F^-] + \frac{[F^-][H^+]}{K_a}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

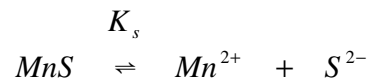
$$\alpha_{s^{2-}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad \therefore \frac{3.5 \times 10^{-4}}{3.5 \times 10^{-4} + [H^+]} = 0.025; \quad [H^+] = 1.36 \times 10^{-2} M$$



Si se disuelve todo el sulfuro de manganeso:

$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$, el manganeso no sufre reacciones laterales con los protones.

$[\text{S}^{2-}]' = 10^{-2} \text{ M} = [\text{S}^{2-}] + [\text{SH}^-] + [\text{SH}_2]$, el sulfuro se protona.



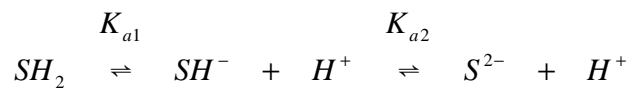
El valor de K_s' será:

$$K_s' = [\text{Mn}^{2+}]' * [\text{S}^{2-}]' = 10^{-2} * 10^{-2} = 10^{-4}$$

y el valor del coeficiente de reacción lateral del sulfuro con los protones:

$$K_s' = [\text{Mn}^{2+}]' * [\text{S}^{2-}]' = [\text{Mn}^{2+}]' * \frac{[\text{S}^{2-}]}{\alpha_{\text{S}^{2-}}} = \frac{K_s}{\alpha_{\text{S}^{2-}}} \quad \therefore \quad \alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_s}{K_s'}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_s}{K_s'} = \frac{7.1 \times 10^{-16}}{10^{-4}} = 7.1 \times 10^{-12}$$



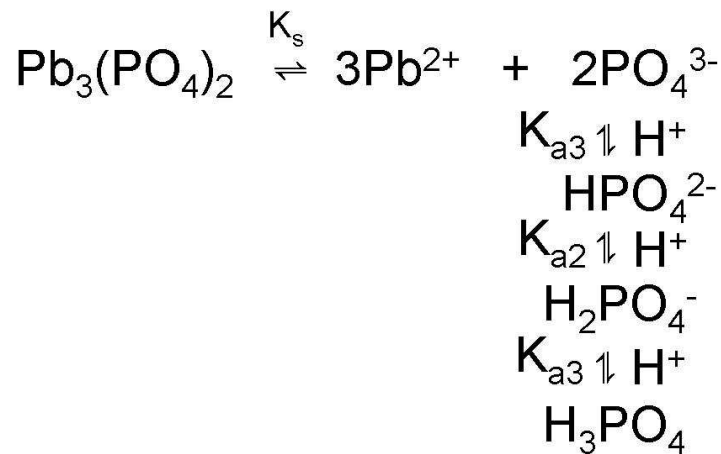
$$K_{a1} = \frac{[SH^-][H^+]}{[SH_2]} \quad \therefore [SH_2] = \frac{[SH^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[SH^-]} \quad \therefore [SH^-] = \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [SH^-] + [SH_2]} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}} + \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

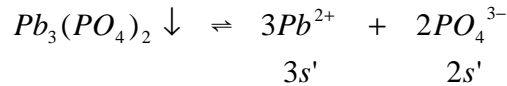
$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad \therefore \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{1.2 \times 10^{-15}} + \frac{[H^+]^2}{9.1 \times 10^{-8} * 1.2 \times 10^{-15}}} = 7.1 \times 10^{-12}; \quad [H^+] = 3.8 \times 10^{-6}$$

6.- Calcular la solubilidad en mol/l del $Pb_3(PO_4)_2$ ($K_{ps} = 10^{-42}$) cuando $pH = 4$.



$$\begin{aligned} K_s &= 10^{-42} \\ K_{a1} &= 7.5 \times 10^{-3} \\ K_{a2} &= 6.2 \times 10^{-8} \\ K_{a3} &= 4.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

La protonación del fosfato hace que el equilibrio de disociación del fosfato de plomo se desplace a la derecha, por lo que la solubilidad aumenta: $s' > s$.



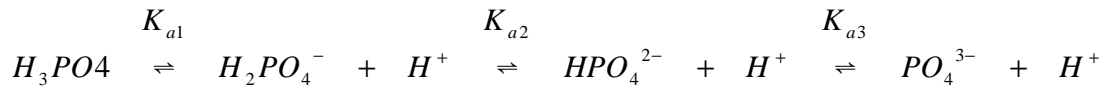
$$K_s' = [Pb^{2+}]^3 * [PO_4^{3-}]^2 = (3s')^3 * (2s')^2 = 108s'^5 \quad s' = \sqrt[5]{\frac{K_s'}{108}}$$

Pb^{2+} no sufre reacción lateral por lo que $[Pb^{2+}]' = [Pb^{2+}]$. Por otra parte, el fosfato sufre reacción lateral, con lo que: $[PO_4^{3-}]' = [PO_4^{3-}]/\alpha_{PO_4^{3-}}$.

$$K_s' = [Pb^{2+}]^3 * [PO_4^{3-}]^2 = [Pb^{2+}]^3 * \left(\frac{[PO_4^{3-}]}{\alpha_{PO_4^{3-}}} \right)^2 = \frac{K_s}{\alpha_{PO_4^{3-}}^2}$$

Por lo que:

$$s' = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108 \alpha_{PO_4^{3-}}^2}}$$



$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \quad \therefore [H_3PO_4] = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \quad \therefore [H_2PO_4^-] = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{K_{a2}} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}}$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \therefore [HPO_4^{2-}] = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$$

$$\alpha_{PO_4^{2-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}]'} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$$

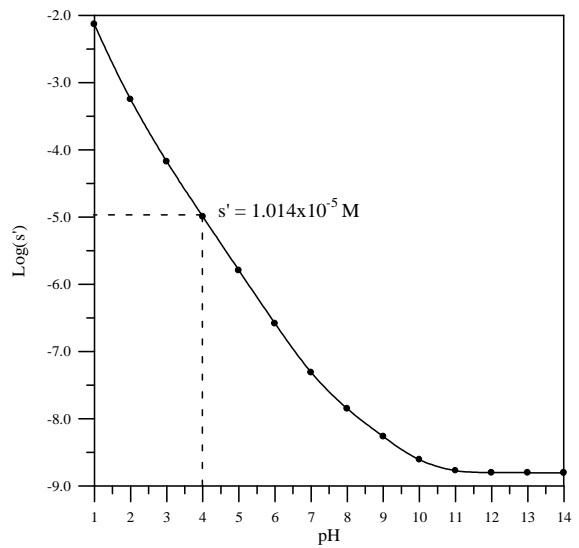
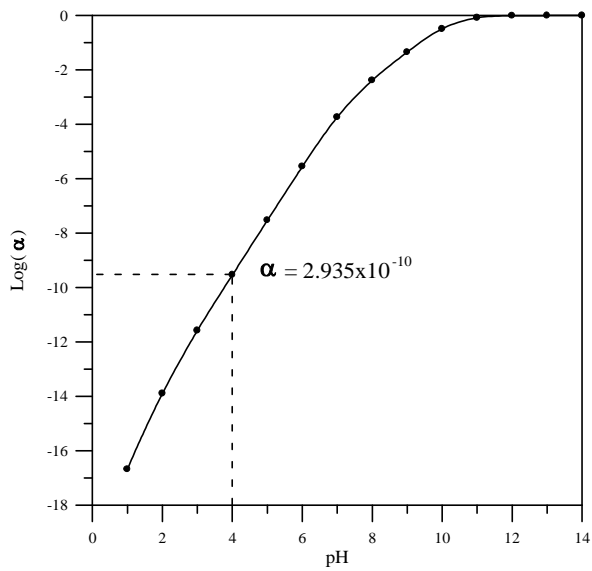
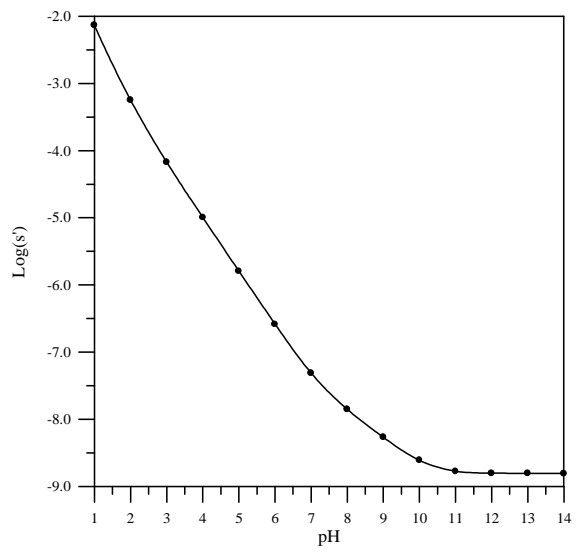
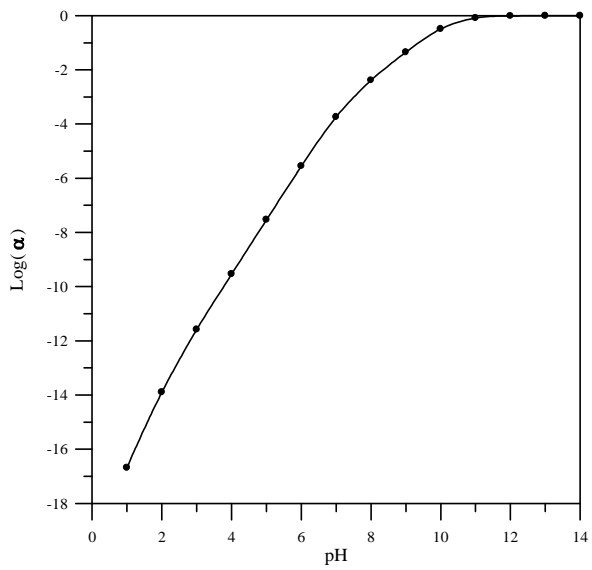
Sustituyendo en la expresión de la solubilidad condicional:

$$s' = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108 \alpha_{PO_4^{3-}}^2}} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right)^2}$$

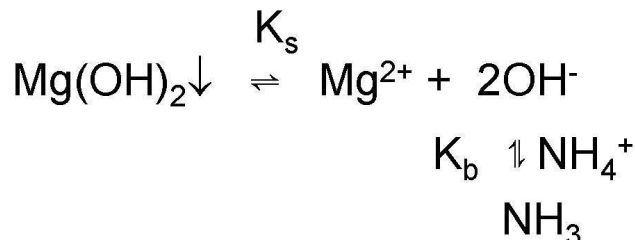
A pH = 4, $[H^+] = 10^{-4}$; $\alpha_{PO_4^{3-}} = 2.935 \times 10^{-10}$; $s' = 1.015 \times 10^{-5}$ M

$[Pb^{2+}] = 3s' = 3.045 \times 10^{-5}$; $[PO_4^{3-}]' = 2s' = 2.030 \times 10^{-5}$; $[PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}]' * \alpha_{PO_4^{3-}} = 5.958 \times 10^{-15}$.

pH	$\alpha_{PO_4^{3-}}$	s'
1	2.076×10^{-17}	7.352×10^{-3}
2	1.275×10^{-14}	5.637×10^{-4}
3	2.626×10^{-12}	6.695×10^{-5}
4	2.935×10^{-10}	1.015×10^{-5}
5	2.954×10^{-8}	1.604×10^{-6}
6	2.802×10^{-6}	2.596×10^{-7}
7	1.837×10^{-4}	4.872×10^{-8}
8	4.116×10^{-3}	1.404×10^{-8}
9	4.511×10^{-2}	5.390×10^{-9}
10	3.240×10^{-1}	2.450×10^{-9}
11	8.276×10^{-1}	1.683×10^{-9}
12	9.796×10^{-1}	1.574×10^{-9}
13	9.979×10^{-1}	1.562×10^{-9}
14	9.998×10^{-1}	1.561×10^{-9}



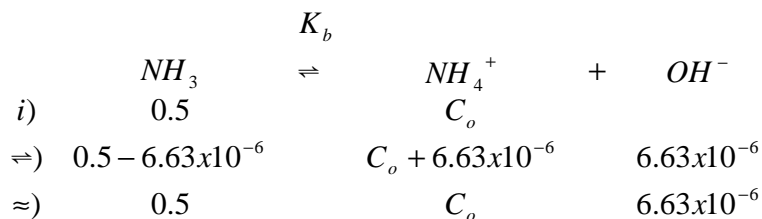
7.- Calcular la concentración de NH_4^+ necesaria para impedir la precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en una disolución que es 0.25 M en Mg^{2+} y 0.5 M en NH_3 . $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.1 \times 10^{-11}$.



Si se impide la precipitación del hidróxido de magnesio, $[\text{Mg}^{2+}] = 0.25$ M, la concentración de OH^- queda determinada por la K_s . Como mucho:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-11}}{0.25}} = 6.63 \times 10^{-6}$$

Para que exista un medio amoniacal presente un medio ligeramente ácido es necesario añadir una sal de ión común al amonio, de forma que el equilibrio de disociación del amoniaco esté desplazado a la izquierda.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \therefore [\text{NH}_4^+] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = 1.75 \times 10^{-5} * \frac{0.5}{6.63 \times 10^{-6}} = 1.32 \text{ M}$$

Observamos que las aproximaciones son correctas.

Otra forma de resolver el problema, ya que realmente el NH_3 es NH_4OH , es considerar al amoniaco como una forma de OH^- . Entonces, K_s' sería:

$$[\text{Mg}^{2+}]' = [\text{Mg}^{2+}] = 0.25$$

$$[\text{OH}^-]' = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] = 0.5$$

$$K_s' = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]'^2 = 0.25 * 0.5^2 = 6.25 \times 10^{-2}$$

Por otra parte:

$$K_s' = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \quad \therefore \alpha_{OH^-} = \frac{[OH^-]}{[OH^-]'} \quad \therefore K_s' = [Mg^{2+}] \left(\frac{[OH^-]}{\alpha_{OH^-}} \right)^2 = \frac{K_s}{\alpha_{OH^-}^2}$$

Por tanto:

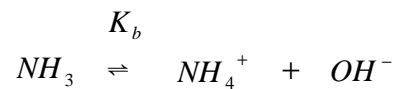
$$\alpha_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_s}{K_s'}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-11}}{6.25 \times 10^{-2}}} = 1.327 \times 10^{-5}$$

Entonces:

$$[OH^-] = [OH^-]' * \alpha_{OH^-} = 0.5 * 1.327 \times 10^{-5} = 6.63 \times 10^{-6}$$

$$[NH_3] = [OH^-]' - [OH^-] \cong [OH^-]' = 0.5$$

Con la K_b se obtiene la concentración de amonio que debe existir:



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \therefore [NH_4^+] = K_b \frac{[NH_3]}{[OH^-]} = 1.75 \times 10^{-5} * \frac{0.5}{6.63 \times 10^{-6}} = 1.32 M$$

8.- Tenemos que $[Al^{3+}] = [Fe^{3+}] = 0.1 \text{ M}$. Calcular:
 $[Al^{3+}]$ que queda sin precipitar a $\text{pH} = 6$
 pH al que comienza a precipitar el $Al(OH)_3$
Intervalo de pH que permita la separación cuantitativa.

$$K_s(Fe(OH)_3) = 10^{-37}$$

$$K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33.5}$$

Dadas iguales estequiometrías de los equilibrios de precipitación y concentraciones iniciales, el primero que precipita es el de menor valor para K_s , en este caso $Fe(OH)_3$.

a)

A $\text{pH} = 6$, $[H^+] = 10^{-6}$; $[OH^-] = 10^{-8}$:

$$[Al^{3+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^3} = \frac{10^{-33.5}}{(10^{-8})^3} = 3.16 \times 10^{-10} \text{ M}$$

La concentración de aluminio a $\text{pH} 6$ se ha reducido 10^9 veces

b)

Cuando $Al(OH)_3$ empieza a precipitar, $[Al^{3+}] = 0.1 \text{ M}$, entonces:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Al^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-33.5}}{0.1}} = 1.46 \times 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 10.83; \text{pH} = 3.17$$

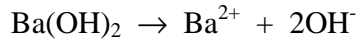
c)

Para averiguar el intervalo de separación cuantitativa, se ha de calcular el pH al que termina de precipitar el hierro. En este momento, la concentración de hierro es la milésima parte de la inicial.

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{10^{-3}[Fe^{3+}]_0}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-4}}} = 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 3.0; \text{pH} = 11.0$$

9.- A 200 mL de disolución 0.125 M de H_2SO_4 se le añaden 200 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.25 M. Calcular la concentración final de sulfato y bario así como el pH de la disolución resultante.



Las concentraciones iniciales en la disolución resultantes resultan (tener en cuenta la dilución a la mitad y los coeficientes estequiométricos):

$$[\text{H}^+]_0 = 0.125$$

$$[\text{OH}^-]_0 = 0.25$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 6.25 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_0 = 0.125$$

La reacción de neutralización:



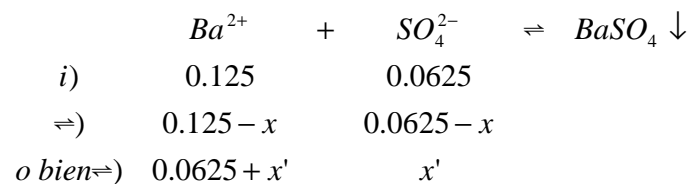
Equilibrio muy desplazado hacia la derecha y que podemos suponer completo a pH diferentes de la neutralidad, como es el caso por existir exceso de OH^- .

El exceso de $\text{OH}^- = 0.25 - 0.125 = 0.125$ M, $\text{pOH} = 0.9$; $\text{pH} = 13.1$ (fuertemente básico).

La reacción de precipitación:



Aunque hay exceso de Ba^{2+} sobre el sulfato, no podemos despreciar la solubilidad del precipitado frente al exceso debido a la elevada solubilidad que presenta el precipitado (K_s grande). Entonces:



Concentraciones que deben cumplir el producto de solubilidad

$$K_s = 1.5 \times 10^{-4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (0.125 - x)(0.0625 - x) \quad \therefore x = 6 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 6.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

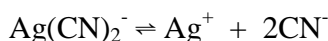
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

10.- Si tenemos una disolución formada por 1 mL de NaCl 0.01 M, 10 mL de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 10^{-4} M y 1 mL de NaI 0.01 M, se formará algún precipitado?

Teniendo en cuenta que el volumen final son 12 mL, se recalculan las nuevas concentraciones iniciales:

$$[\text{I}^-] = [\text{Cl}^-] = 0.01 * \frac{1}{12} = 8.33 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \therefore \quad [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 10^{-4} * \frac{10}{12} = 8.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para averiguar si se formarían precipitados de AgI o de AgCl se ha de comparar el producto iónico con el producto de solubilidad. Para poder realizar esta comparación hemos de calcular la plata que deja libre el complejo diamminiplata.



$$K_f = 10^{21} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{8.33 \times 10^{-5} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+](2[\text{Ag}^+])^2} = \frac{8.33 \times 10^{-5}}{4[\text{Ag}^+]^3} \quad \therefore \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{8.33 \times 10^{-5}}{4 * 10^{21}}} = 2.75 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.75 \times 10^{-9} * 8.33 \times 10^{-4} = 2.29 \times 10^{-12} < 10^{-9.3} = K_s(\text{AgCl}) \rightarrow \text{No precipita}$$

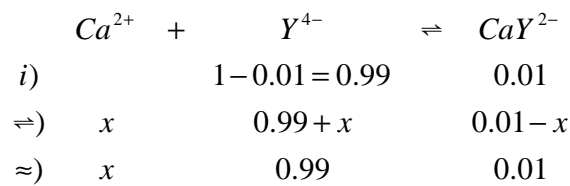
$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 2.75 \times 10^{-9} * 8.33 \times 10^{-4} = 2.29 \times 10^{-12} > 10^{-16.1} = K_s(\text{AgI}) \rightarrow \text{Precipita}$$

No se ha tenido en cuenta la reacción lateral de CN^- con los protones, lo que haría que quedase más plata libre en disolución. Se podría calcular la $[\text{H}^+]$ necesaria para que precipitase AgCl.

11.- Una disolución es 0.01 M en Ca^{2+} , 1 M en EDTA y 0.1 M en oxalato. ¿Precipitará el oxalato cálcico?

Lo primero, igual que en el problema anterior, es averiguar la concentración de calcio que deja libre el complejo CaY^{2-} . Esta concentración será pequeña debido tanto a la estabilidad del complejo como al exceso de EDTA sobre Ca^{2+} .

Suponemos que todo Ca^{2+} forma complejo con EDTA y estudiamos la disociación del complejo:

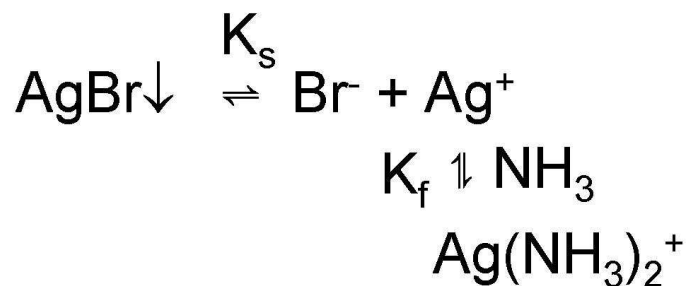


$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad \therefore \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_f[\text{Y}^{4-}]} = \frac{0.01}{5 \times 10^{10} * 0.99} = 2.02 \times 10^{-13}$$

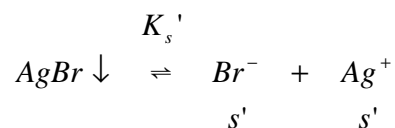
Posibilidad de precipitación:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.02 \times 10^{-13} * 0.1 = 2.02 \times 10^{-14} < 2.6 \times 10^{-9} = K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{No precipitará}$$

12.-Calcular la solubilidad del AgBr en mM en NH₃ 1 M.



La reacción de precipitación sufre una lateral por formación de complejo que hace que aumente la solubilidad de AgBr. Cuanto mayor sea la concentración de amoníaco, más se favorece la formación del complejo diammin plata, por lo que más importancia cobra la reacción lateral.



$$K_s' = s' \cdot s' \quad \therefore \quad s' = \sqrt{K_s'}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]'} \quad \therefore \quad [\text{Ag}^+]' = \frac{[\text{Ag}^+]}{\alpha_{\text{Ag}^+}} \quad \therefore \quad K_s' = [\text{Ag}^+]' [\text{Br}^-]' = \frac{[\text{Ag}^+]}{\alpha_{\text{Ag}^+}} [\text{Br}^-] = \frac{K_s}{\alpha_{\text{Ag}^+}}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]'} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + K_f [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{1 + K_f [\text{NH}_3]^2}$$

Sustituyendo:

$$s' = \sqrt{K_s'} = \sqrt{K_s (1 + K_f [\text{NH}_3]^2)} = \sqrt{10^{-12.9} (1 + 1.7 \times 10^7 \cdot 1^2)} = 1.463 \times 10^{-3} \text{ M} = 1.463 \text{ mM}$$

13.- Qué concentración de NH_3 en exceso se necesita para disolver el AgI resultante de la mezcla de 50 mL de AgNO_3 0.2 M con 50 mL de HI 0.4 M?

Por la dilución, las concentraciones de I^- y de Ag^+ se hacen la mitad.
 $[\text{Ag}^+]_0 = 0.1$ y $[\text{I}^-]_0 = 0.2$.

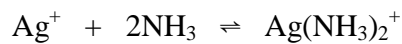
Para que no se forme precipitado, la máxima concentración de plata libre en disolución que puede existir viene dada por:



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \quad \therefore [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-16.1}}{0.2} = 3.97 \times 10^{-16}$$

El resto hasta 0.1 M estará formando complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Se puede suponer $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.1$

Por tanto:

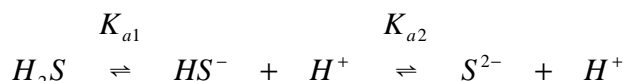


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad \therefore [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_f[\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.7 \times 10^7 * 3.97 \times 10^{-16}}} = 3.85 \times 10^3 \text{ M}$$

El precipitado no se puede disolver completamente con amoníaco debido a la elevada concentración que se necesitaría, físicamente imposible.

14.- Calcular los moles de NH_4Cl que hay que añadir a un litro de una disolución de Co^{2+} 0.20 M para que éste no precipite al saturarla con H_2S (la concentración de H_2S permanece constante e igual a 0.1 M) a pH 7,50. $\text{p}K_b\text{NH}_3 = 4.75$; $K_{ps}(\text{CoS}) = 2.0 \times 10^{-25}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14}$. $K_f(\text{Co}(\text{NH}_3)_6) = 10^{35.1}$. Repetir el problema a pH 7.5.

Lo primero es calcular la concentración de sulfuro libre que existe en una disolución saturada de H_2S a pH = 6.5. (en una disolución saturada de H_2S , su concentración es igual a 0.1 M)



$$K_{a1} * K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-7} * 10^{-14} * 0.1}{(10^{-6.5})^2} = 1.1 \times 10^{-9}$$

Para tal concentración de sulfuro, como mucho, la concentración de Co^{2+} libre debe ser:

$$\text{CoS} \xrightleftharpoons{K_s} \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$$

$$K_s = [\text{S}^{2-}][\text{Co}^{2+}] \quad \therefore [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{S}^{2+}]} = \frac{2 \times 10^{-25}}{1.1 \times 10^{-9}} = 1.82 \times 10^{-16}$$

El resto de Co^{2+} hasta 0.2 M debe estar en forma de complejo.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$ podemos suponer que es = 0.2 M. La concentración de NH_3 se obtiene de la K_f :

$$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$$

$$K_f = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6} \quad \therefore [\text{NH}_3] = \sqrt[6]{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{K_f[\text{Co}^{2+}]}} = \sqrt[6]{\frac{0.2}{10^{35.1} * 1.82 \times 10^{-16}}} = 4.538 \times 10^{-4}$$

Se debe tener en cuenta que además, a pH 6.5 existe una considerable cantidad de amoniac que estará en forma amoniacal. La concentración de NH_4^+ se obtiene de la K_b :

$$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

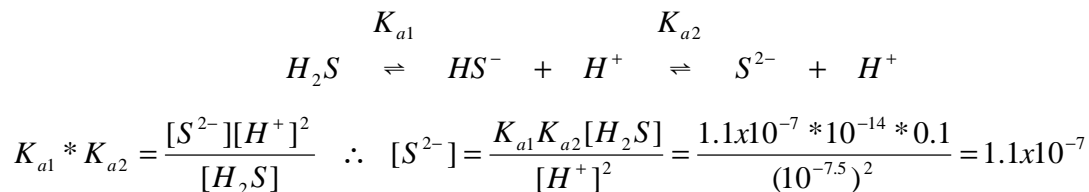
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \therefore [\text{NH}_4^+] = \frac{K_b[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-4.75} * 4.538 \times 10^{-4}}{10^{-7.5}} = 0.2551$$

Haciendo un balance de materia total, se obtienen los moles por litro de NH_4Cl a pH = 6.5 para que Co^{2+} 0.2 M no precipite en una disolución saturada de H_2S a pH = 6.5:

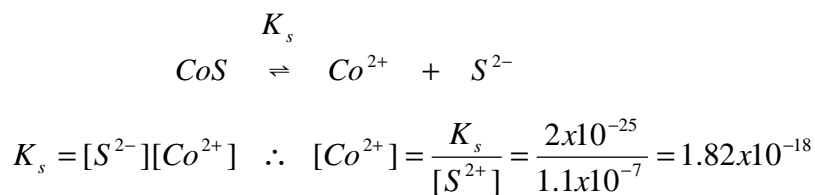
$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_T = [\text{NH}_3] + 6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] + [\text{NH}_4^+] = 4.538 \times 10^{-4} + 6 * 0.2 + 0.2551 = \mathbf{1.456 \text{ M}}$$

A pH 7.5 habrá mayor concentración de S^{2-} , por lo que la concentración de Co^{2+} libre que permite el producto de solubilidad se reduce respecto a pH 6.5, por lo que se necesitará una mayor concentración de amoníaco. A pH 7.5 $[NH_4^+] / [NH_3]$ es menor que a pH 6.5, lo que la concentración total de amoníaco necesaria disminuya. Son dos efectos contrarios. Haciendo los cálculos veremos el efecto global:

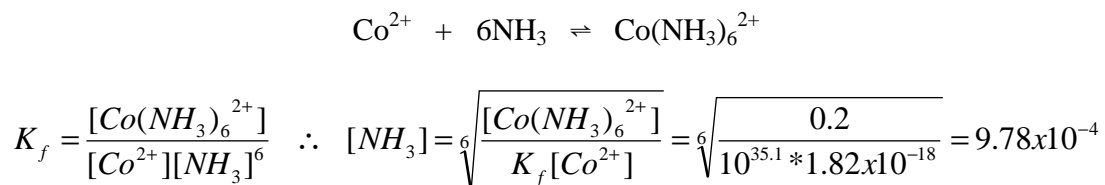
Lo primero es estudiar la $[S^{2-}]$ que existe libre en una disolución que está saturada en H_2S a pH 7.5:



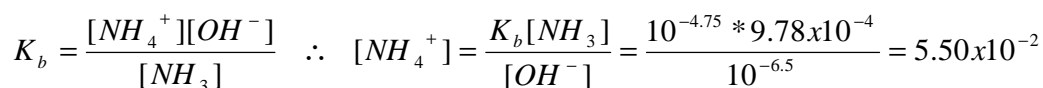
La máxima concentración de cobalto libre para que no precipite:



La concentración de amoníaco se obtiene de K_f :



Y la concentración de amonio en equilibrio presenta a pH 7.5 es:



(se ha reducido considerablemente)

La concentración de NH_4Cl total ha añadir se obtiene por balance de materia total:

$$[NH_4Cl]_T = [NH_3] + 6[Co(NH_3)_6^{2+}] + [NH_4^+] = 9.78 \times 10^{-4} + 6 * 0.2 + 5.50 \times 10^{-2} = \mathbf{1.26 M}$$