

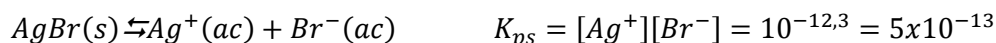
GUÍA DE PROBLEMAS RESUELTOS - UNIDAD 11 - QGI1

Problema 1 - Solubilidad en agua pura

a) Calcule la solubilidad molar de las siguientes sales en agua. En cada caso, el pK_{ps} se informa entre paréntesis:

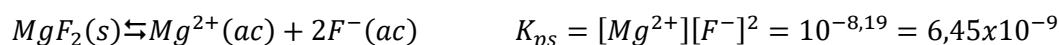
Vamos a llamar S a la solubilidad a lo largo de todo el problema.

i. AgBr (12,30)



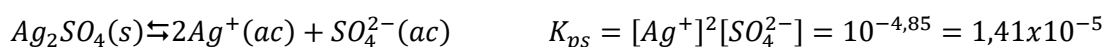
$$S = [Ag^+] = [Br^-] \Rightarrow K_{ps} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{5 \times 10^{-13}} \Rightarrow S = 7,07 \times 10^{-7} M$$

ii. MgF₂ (8,19)



$$[Mg^{2+}] = S; [F^-] = 2S \Rightarrow K_{ps} = S[2S]^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{6,45 \times 10^{-9}}{4}} \Rightarrow S = 1,17 \times 10^{-3} M$$

iii. Ag₂SO₄ (4,85)



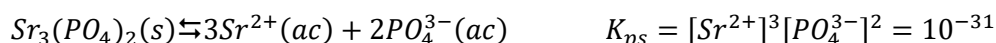
$$[Ag^+] = 2S; [SO_4^{2-}] = S \Rightarrow K_{ps} = [2S]^2 S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,41 \times 10^{-5}}{4}} \Rightarrow S = 0,015 M$$

iv. AgI (16,08)



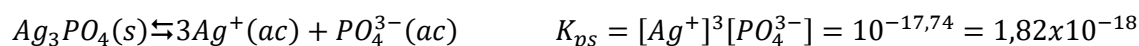
$$S = [Ag^+] = [I^-] \Rightarrow K_{ps} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{8 \times 10^{-17}} \Rightarrow S = 9 \times 10^{-9} M$$

v. Sr₃(PO₄)₂ (31,0)



$$[Sr^{2+}] = 3S; [PO_4^{3-}] = 2S \Rightarrow K_{ps} = [3S]^3[2S]^2 \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{10^{-31}}{3^3 2^2}} \Rightarrow S = 2,47 \times 10^{-7} M$$

vi. Ag₃PO₄ (17,74)



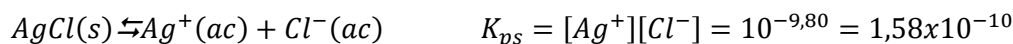
$$[Ag^+] = 3S; [PO_4^{3-}] = S \Rightarrow K_{ps} = [3S]^3 S = 27S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{1,82 \times 10^{-18}}{27}} \Rightarrow S = 1,61 \times 10^{-5} M$$

b) En base a los resultados obtenidos en el punto anterior, diga si es verdadera o falsa la siguiente afirmación. Justifique su respuesta: "Un compuesto es más soluble que otro si su K_{ps} es mayor".

Falso. En general el K_{ps} por sí mismo no permite predecir si una sustancia es más soluble que otra. Únicamente si la estequiometría de dos sales es la misma, a menor K_{ps} , menor solubilidad.

Problema 2 - Solubilidad en presencia de ion común

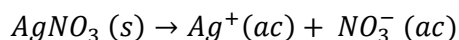
a) Calcule la solubilidad de AgCl en agua. Datos: $pK_{ps}(\text{AgCl}) = 9,80$.



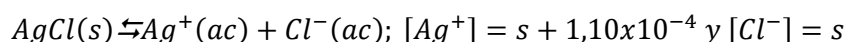
$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow K_{ps} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{1,58 \times 10^{-10}} \Rightarrow S = 1,26 \times 10^{-5} M$$

b) Calcule la solubilidad de AgCl en AgNO_3 (ac) 0,0001 M; compárela con la de la situación anterior.

El AgNO_3 es una sal muy soluble que se disocia completamente, por lo tanto, tendremos:



Pensemos antes de hacer cuentas. Comparando con la situación del item a), estamos añadiendo iones Ag^+ , por lo tanto, para que se cumpla la relación de Kps el sistema se desplazará hacia reactivos y por lo tanto esperamos que la solubilidad sea menor a $1,26 \times 10^{-5} M$.



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (s + 1,10 \times 10^{-4}) \times s = 1,58 \times 10^{-10}$$

Esperamos que $s \ll 1,26 \times 10^{-5}$ que es la solubilidad en agua pura.

Por lo tanto, podemos suponer que $s \ll C_{\text{AgNO}_3} \Rightarrow s \ll 1 \times 10^{-4} M$ y podemos despreciar s frente a $1 \cdot 10^{-4} M$

$$K_{ps} = (s + 1 \times 10^{-4}) \times s \Rightarrow K_{ps} = 1 \times 10^{-4} \times s \Rightarrow s = 1,58 \times 10^{-6} M$$

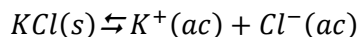
Veamos si vale ese desprecio que hicimos. Como criterio general suele tomarse que los valores deben diferir al menos en dos órdenes para despreciar un valor frente a otro. Si bien en este caso la diferencia es un poco menor, veamos que el error que se comente realizando este desprecio es muy pequeño (menor al 2%). Hagamos el cálculo sin despreciar nada:

$$K_{ps} = s^2 + 1 \times 10^{-4} \times s \Rightarrow s^2 + 1 \times 10^{-4} \times s - K_{ps} = 0$$

$$\text{Resolviendo la cuadrática: } s = 1,56 \times 10^{-6} M$$

c) Calcule la solubilidad de AgCl en KCl (ac) 0,1 mM y 20 mM.

El KCl es una sal muy soluble que se disocia completamente, por lo tanto, tendremos:



En este caso el ión común es el Cl^- y nuevamente, sin hacer cuentas, esperamos que la que solubilidad sea menor a $1,26 \times 10^{-5}$ (en agua pura). $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac); [\text{Ag}^+] = s \text{ y } [\text{Cl}^-] = s + C_{\text{KCl}}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \times (s + C_{\text{KCl}}) = 1,58 \times 10^{-10}$$

Considerando que $s \ll 1 \cdot 10^{-4}$ para el primer caso y que $s \ll 2 \cdot 10^{-2}$ para el segundo, entonces podemos despreciar s frente a C_{KCl} obteniendo:

$$K_{ps} = s \times C_{\text{KCl}} \Rightarrow s = 1,58 \times 10^{-6} M \text{ cuando } C_{\text{KCl}} = 1 \times 10^{-4} M \text{ y } s = 7,92 \times 10^{-9} M \text{ si } C_{\text{KCl}} = 0,02 M$$

Te dejamos que compruebes los desprecios realizados en esta última parte.

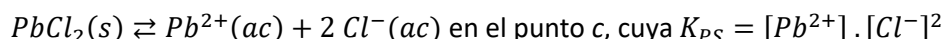
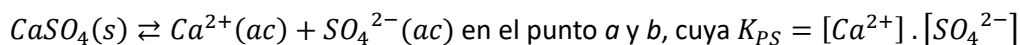
Problema 3

a) Calcule la solubilidad del sulfato de calcio.

b) Calcule la solubilidad de CaSO_4 en CaCl_2 0,1 M y en Na_2SO_4 0,2 M.

c) Calcule la solubilidad de PbCl_2 en CaCl_2 0,1 M Datos: $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 4,9 \cdot 10^{-5}$; $pK_{ps}(\text{PbCl}_2) = 4,80$.

Tal como se menciona en el apartado teórico, nos interesa en este problema analizar la solubilidad de diferentes sales en soluciones acuosas. Los equilibrios que estudiaremos serán:



En particular, pondremos el foco en la consecuencia que genera en la solubilidad de una sal la presencia en la solución de iones comunes a ella, efecto conocido como “ion común”. Por un sencillo análisis del principio de Le Chatelier, es fácil entender que dicho valor resultará menor (comparada con la solubilidad en agua pura) si existe disuelta alguna especie presente en la sal en cuestión ya que hay inicialmente una cierta cantidad de productos en el medio, lo que implica que el equilibrio se encuentre desplazado hacia la sal en estado sólido.

Veámoslo en los cálculos...

a) Calcule la solubilidad del sulfato de calcio. $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 4,9 \times 10^{-5}$.

Para este análisis en agua pura, el balance de masa para las especies presentes es, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s$$

ya que la presencia de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} se debe únicamente a la solubilidad de la sal en cuestión.

Reemplacemos en la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad de esta sal:

$$K_{PS} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow K_{PS} = s \cdot s \rightarrow K_{PS} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{PS}}$$

$$s = 7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Noten que la unidad de concentración que se obtiene al utilizar la constante de equilibrio para obtener la solubilidad es molar (M), esto se debe a las unidades de referencia de las constantes de equilibrio (de la misma manera que para las presiones es bar).

Tenga presente el valor de solubilidad obtenida en agua pura que nos servirá para analizar el efecto del ion común.

b) Calcule la solubilidad de CaSO_4 en CaCl_2 0,1 M y en Na_2SO_4 0,2 M. $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 4,9 \times 10^{-5}$.

Tanto el CaCl_2 como el Na_2SO_4 son sales altamente solubles en agua, por lo que consideraremos que se encuentran completamente disueltas. Entonces, para el análisis de la solubilidad del CaSO_4 en cada una de estas soluciones, tendremos un aporte a la concentración de los iones proveniente de ellas:

$CaCl_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2 Cl^{-}(ac) \rightarrow 0,1 \text{ M de } Ca^{2+} \text{ y } 0,2 \text{ M de } Cl^{-}$ (por estequiometría)

$Na_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2 Na^{+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow 0,4 \text{ M de } Na^{+} \text{ y } 0,2 \text{ M de } SO_4^{2-}$ (por estequiometría)

En el caso de la solubilidad en $CaCl_2$ 0,1 M, a la que llamaremos s' sólo para distinguirla de la solubilidad en agua pura, el balance de masa para las especies presentes es, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$[Ca^{2+}] = s' + 0,1 \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = s'$$

$$[Cl^{-}] = 0,2 \text{ M}$$

Reemplacemos en la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad de esta sal:

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \rightarrow K_{PS} = (s' + 0,1 \text{ M}) \cdot s' \rightarrow K_{PS} = s'^2 + 0,1 \text{ M} \cdot s'$$

$$0 = s'^2 + 0,1 \text{ M} \cdot s' - K_{PS} \rightarrow s' = 4,88 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{el otro valor no tiene sentido físico})$$

Comparando este valor con la solubilidad del punto *a* se verifica el análisis que previamente realizamos por Le Chatelier: la solubilidad de una sal en una solución que presenta disuelto algún ion común con la sal de interés es menor comparada con su solubilidad en agua pura.

Veamos ahora el otro caso que nos propone el problema, la solubilidad en Na_2SO_4 0,2 M a la cual volveremos a llamar s' con el mismo fin. El balance de masa para las especies presentes es, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$[Ca^{2+}] = s'$$

$$[SO_4^{2-}] = s' + 0,2 \text{ M}$$

$$[Na^{+}] = 0,4 \text{ M}$$

Reemplacemos en la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad de esta sal:

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \rightarrow K_{PS} = s' \cdot (s' + 0,2 \text{ M}) \rightarrow K_{PS} = s'^2 + 0,2 \text{ M} \cdot s'$$

$$0 = s'^2 + 0,2 \text{ M} \cdot s' - K_{PS} \rightarrow s' = 2,45 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{el otro valor no tiene sentido físico})$$

Una vez más, verificamos que la solubilidad en esta solución es menor que la de agua pura por el efecto de ion común.

c) Calcule la solubilidad de $PbCl_2$ en $CaCl_2$ 0,1 M. $pK_{PS}(PbCl_2) = 4,80 \rightarrow K_{PS}(PbCl_2) = 1,58 \times 10^{-5}$

En este caso simplemente nos piden que analicemos la solubilidad de $PbCl_2$ en $CaCl_2$ 0,1 M. Antes deberíamos calcular la solubilidad en agua pura para poder tener algún valor de referencia para poder realizar algún tipo de comparación.

Para este análisis en agua pura, el balance de masa para las especies presentes es, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$[Pb^{2+}] = s$$

$$[Cl^-] = 2s$$

ya que la presencia de los iones Pb^{2+} y Cl^- se debe únicamente a la solubilidad de la sal en cuestión.

Reemplacemos en la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad de esta sal:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 \rightarrow K_{PS} = s' \cdot (2s')^2 \rightarrow K_{PS} = 4s'^3 \rightarrow s' = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}}$$

$$s' = 1,58 \times 10^{-2} M$$

Ahora que tenemos este valor de referencia, analicemos el caso de la solubilidad en $CaCl_2$ 0,1 M, a la que llamaremos s' como vinimos haciendo hasta ahora. El balance de masa para las especies presentes es, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$[Pb^{2+}] = s'$$

$$[Cl^-] = 2s' + 0,2 M$$

$$[Ca^{2+}] = 0,1 M$$

Si ahora reemplazamos directamente con estos valores en la expresión de K_{PS} llegaríamos a una expresión cúbica cuya resolución requeriría el uso de una computadora o una calculadora con esta función:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 \rightarrow K_{PS} = s' \cdot (2s' + 0,2 M)^2 \rightarrow K_{PS} = 4s'^3 + 0,4 M \cdot s'^2 + 0,04 \cdot s'$$

$$0 = 4s'^3 + 0,4 M \cdot s'^2 + 0,04 \cdot s' - K_{PS}$$

Resolver esto hoy en día no presenta una gran problemática ya que en general se tiene un acceso bastante generalizado a este tipo de tecnología (bastaría con tener un celular con internet a mano). Sin embargo, vamos a realizar un desprecio con criterio químico en el balance de masa que facilitará la matemática de la cuestión.

Sabiendo que s' será más chica que s por lo que discutimos por el principio de Le Chatelier, vamos a suponer que el aporte a la concentración del Cl^- dado por la solubilidad del $PbCl_2$ es despreciable comparado con lo que aporta la disolución completa del $CaCl_2$ 0,1 M. Esto es equivalente a que:

$$[Cl^-] = 2s' + 0,2 M \rightarrow [Cl^-] = \cancel{2s'} + 0,2 M \rightarrow [Cl^-] = 0,2 M$$

desprecio que luego deberemos verificar.

Ahora sí, reemplacemos en la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad de esta sal:

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 \rightarrow K_{PS} = s' \cdot (0,2 M)^2 \rightarrow K_{PS} = s' \cdot 0,04 \rightarrow s' = \frac{K_{PS}}{0,04}$$

$$s' = 3,95 \times 10^{-4} M$$

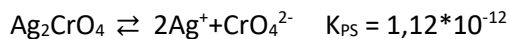
Notar que efectivamente $2s' = 7,9 \times 10^{-4} M$ es efectivamente menor que el 1% de 0,2 M, por lo que el desprecio es correcto. Además, nuevamente verificamos cuantitativamente que s' es menor que s dado el efecto del ion común.

Problema 4

Calcule la solubilidad del cromato de plata, Ag_2CrO_4 , en:

a) agua Dato: $pK_{PS}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$

Para encontrar la solubilidad del cromato de plata en agua, que le vamos a llamar s ,



$$[\text{Ag}^+] = 2s \text{ y } [\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{PS} = (2s)^2(s)$$

$$K_{PS} = 4s^3$$

$$S = 6,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

b) K_2CrO_4 0,01 M

El cromato de potasio es una sal muy soluble en agua, con lo cual la vamos a encontrar completamente disociada. En este caso:

$$[\text{Ag}^+] = 2s \text{ y } [\text{CrO}_4^{2-}] = s + C_{\text{K}_2\text{CrO}_4}$$

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{PS} = (2s)^2(s + C_{\text{K}_2\text{CrO}_4})$$

Esperamos que $s \ll C_{\text{K}_2\text{CrO}_4}$, despreciamos s frente a la concentración inicial

$$K_{PS} = (2s)^2(C_{\text{K}_2\text{CrO}_4})$$

$$S = 5,29 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

c) AgNO_3 0,01 M

Igual que antes, el nitrato de plata es una sal muy soluble en agua, la vamos a encontrar completamente disociada. Entonces:

$$[\text{Ag}^+] = 2s + C_{\text{AgNO}_3} \text{ y } [\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{PS} = (2s + C_{\text{AgNO}_3})^2(s)$$

Esperamos que $2s \ll C_{\text{AgNO}_3}$, despreciamos $2s$ frente a la concentración inicial

$$K_{PS} = (C_{\text{AgNO}_3})^2(s)$$

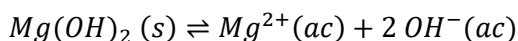
$$S = 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Problema 5 - Precipitación simple

Considere la solución resultante cuando a 500,0 mL de NaOH 0,12 M se le agregan 500,0 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0,10 M (suponga volúmenes aditivos). Imagine, como hemos hecho anteriormente, que el proceso transcurriera en 2 etapas diferenciadas: i) mezcla instantánea; ii) reacciones u otros procesos ulteriores.

Dato: $K_{PS} (Mg(OH)_2) = 1,8 \cdot 10^{-11}$.

Ante todo, notemos que al ser el volumen final 1000 ml = 1 l, las concentraciones en molar (M) y las cantidades en moles (mol) de nuestra solución final son numéricamente iguales; esto nos va a ahorrar algunas cuentas. Aclarado esto, empecemos por plantear la reacción según el dato de K_{PS} que nos dan, poniendo los estados de agregación correspondientes y respetando la convención que pone a al precipitado como reactivo y a los iones libres como producto (de esta forma, a mayor K_{PS} , mayor solubilidad):



a) Escriba la expresión para Q_{PS} correspondiente a esta reacción y calcule el valor del cociente de reacción para la mezcla descrita.

En este caso, suponemos que estamos en la primera etapa de mezcla instantánea. Aún no ocurrieron ni precipitaciones ni otros procesos, por lo que consideramos que las concentraciones de las especies son las finales, luego de la dilución. Suponiendo volúmenes aditivos tenemos:

$$[Mg^{2+}]_f = \frac{[Mg^{2+}]_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{0,10 \text{ M} \cdot 500,0 \text{ ml}}{1000,0 \text{ ml}} = 0,05 \text{ M}$$

$$[HO^{-}]_f = \frac{[HO^{-}]_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{0,12 \text{ M} \cdot 500,0 \text{ ml}}{1000,0 \text{ ml}} = 0,06 \text{ M}$$

$$Q_{PS} = [Mg^{2+}][HO^{-}]^2 = 0,05 \text{ M} \cdot (0,06 \text{ M})^2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

b) Inmediatamente después de la mezcla, ¿el sistema está en equilibrio?

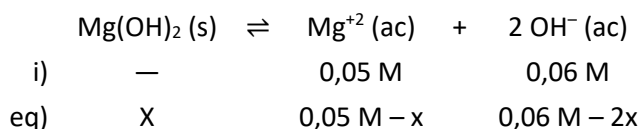
Como $K_{PS} \neq Q_{PS}$, **el sistema no está en equilibrio.**

c) Si no lo estuviera, ¿hacia qué dirección se desplaza? ¿Se forma precipitado?

Como $K_{PS} < Q_{PS}$, el equilibrio **se desplazará hacia reactivos, es decir, hacia la formación de precipitado.**

d) Calcule $[Mg^{2+}]$ y $[OH^{-}]$ en equilibrio con $Mg(OH)_2 (s)$.

Necesitamos plantear un esquema de condición inicial-equilibrio:



En este caso, consideramos que al llegar al equilibrio se van a haber formado x moles de precipitado y, por la estequiometría de la reacción, quedarán las concentraciones iniciales de cada ion menos x veces su coeficiente estequiométrico. Teniendo a las concentraciones en equilibrio en función de una única incógnita, podemos conocer su valor si las reemplazamos en la ecuación de K_{PS} .

$$K_{PS} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = (0,05 \text{ M} - x)(0,06 \text{ M} - 2x)^2$$

En este caso, nos queda una expresión cúbica que, si bien a mano no es lo más cómodo, hoy por hoy

muchas calculadoras resuelven estos polinomios y sino siempre podemos contar con alguna calculadora web que lo resuelva. El problema es que las tres soluciones son positivas, entonces, ¿cuál de las tres soluciones es la correcta? Probemos otro enfoque: como esta reacción tiene un K_{ps} muy pequeño (del orden de 10^{-11}) podemos asumir que el equilibrio está muy desplazado hacia reactivos (el precipitado), por lo que se habrá consumido por completo el ion que sea limitante, que en este caso el OH^- . Recordemos que por la estequiometría de la reacción, por cada 2 OH^- voy a necesitar un Mg^{+2} , es decir, necesitaría una concentración inicial de OH^- igual a 0,1 M para que reaccionen con todo el magnesio (0,05 mol) presente. Si planteamos esto, entonces la concentración de OH^- en equilibrio es muy pequeña y despreciable, aproximadamente cero (**¡pero no igual a cero!**):

$$[HO^-]_{eq} = 0,06 \text{ M} - 2x \approx 0$$

$$x \approx 0,03$$

Entonces la concentración de Mg^{+2} resulta ser:

$$[Mg^{2+}]_{eq} = 0,05 \text{ M} - x = 0,05 \text{ M} - 0,03 \text{ M} = 0,02 \text{ M}$$

Usando este dato, podemos calcular la concentración de OH^- , que es igual a:

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Mg^{2+}]}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Vale aclarar nuevamente que tomar a $[OH^-]$ aproximadamente igual a cero no es lo mismo que decir que es exactamente igual a cero. La aproximación nos sirve para poder calcular un valor cercano al real sin tener que resolver funciones cúbicas (o de orden superior) y más aún, nos sirve cuando tenemos más incógnitas que ecuaciones (en tal caso, sin realizar aproximaciones no hay forma de resolver el problema). Con este valor de $[OH^-]$ podemos calcular x nuevamente y ver qué tan buena fue nuestra aproximación:

$$[HO^-]_{eq} = 0,06 \text{ M} - 2x = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$x = \frac{0,06 \text{ M} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{2} = 0,02998$$

El error porcentual entre el valor aproximado de x y el nuevo valor que calculamos es de 0,05%, lo cual es bajo. Por lo tanto, fue correcta la aproximación realizada. Como regla general, consideramos que la aproximación es buena si este error se encuentra por debajo del 1%. Si está por encima debemos revisar los cálculos e intentar llegar a un resultado sin apelar a desprecios y aproximaciones. De no ser posible, tratar de despreciar otro valor menos crítico y en el peor de los casos, convivir con un error mayor al 1%.

e) ¿Cuántos moles de $Mg(OH)_2$ (s) se formaron?

Como vimos en el punto anterior, se formarán x moles de $Mg(OH)_2$ al llegar al equilibrio; en este caso, $x = 0,03$. Notar que en el punto anterior estábamos usando molar (M, concentración) y no moles (mol, cantidad), pero como nuestro volumen es un litro, ambas cantidades son numéricamente iguales y por lo tanto nos queda:

$$n_{Mg(OH)_2_{eq}} = x = 0,03 \text{ mol}$$

f) ¿Qué porcentaje de iones Mg^{+2} precipitó?

El porcentaje de iones de Mg^{+2} que precipitaron es igual al cociente entre los moles de Mg^{+2} precipitado (como $Mg(OH)_2$) y los moles de magnesio totales (ya sean iones Mg^{+2} en solución como $Mg(OH)_2$ precipitados):

$$\% \text{ Mg}^{+2} \downarrow = \frac{n_{Mg(OH)_2}}{n_{Mg \text{ totales}}} = \frac{0,03 \text{ mol}}{0,05 \text{ mol}} * 100\% = 60\%$$

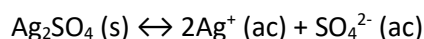
Problema 6

Prediga si precipitará:

a) Ag_2SO_4 al mezclar 1 mL de Na_2SO_4 1 mM con 100 mL de AgNO_3 0,5 mM.

Datos: $pK_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,85$; $pK_{ps}(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 3,49$. $K_{ps}(\text{CaF}_2) = 5,3 \cdot 10^{-9}$, $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,8 \cdot 10^{-6}$.

Primero planteamos la reacción que tiene lugar al mezclar ambas soluciones:



Sabemos por los datos del problema que para esta reacción:

$$pK_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,85 \rightarrow K_{ps} = 10^{-4,85} = 1,413 \times 10^{-5} = [\text{Ag}^+]^2_{\text{eq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

Como ya vimos en unidades anteriores, la forma de predecir el avance de una reacción es empleando el cociente de reacción Q, en este caso denominado Qps. El cálculo de este cociente y su comparación con el valor de Kps nos indicará si precipitará o no el compuesto de interés. Este cociente Qps es el producto entre las concentraciones (no necesariamente del equilibrio) del anión y el catión que forman la sal cada una elevada a su coeficiente estequiométrico. Siempre que calculamos el cociente de reacción, podemos obtener 3 resultados distintos:

- Qps > Kps: Significa que las concentraciones de productos superan las condiciones de equilibrio, y por lo tanto la reacción se desplazará hacia reactivos hasta llegar al equilibrio, aumentando reactivos y disminuyendo productos. Es decir, vamos a observar la formación de un **precipitado**. Se establece un equilibrio entre la fase sólida y los iones en solución y las concentraciones del anión y el catión quedan regidas por Kps.
- Qps < Kps: Significa que las concentraciones de productos están por debajo de las condiciones de equilibrio y por lo tanto **no se establecerá equilibrio**, y **no se observará aparición de precipitado**. Las concentraciones de los iones **no** están vinculadas entre sí, es decir, son independientes.
- Qps = Kps: Significa que las concentraciones de productos son exactamente las que corresponden al equilibrio. La reacción no se desplaza en ningún sentido, estamos en presencia de una **solución saturada**.

Vayamos ahora al caso particular del problema. Sabemos que se mezclan 1 mL de Na_2SO_4 1 mM (0,001 M) con 100 mL de AgNO_3 0,5 mM (5×10^{-4} M). Primero tenemos que calcular las concentraciones de cada especie teniendo en cuenta las diluciones:

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{101 \text{ mL}} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{0,001 \text{ M} \times 1 \text{ mL}}{101 \text{ mL}} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Donde los subíndices "i" indican que son las concentraciones iniciales de cada ion.

Ahora calculamos el cociente de reacción Qps para compararlo con Kps:

$$Q_{PS} = [\text{Ag}^+]_i^2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_i = (4,95 \cdot 10^{-4} \text{ M})^2 \times 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ M} = 2,43 \cdot 10^{-12}$$

Como $2,43 \cdot 10^{-12} < 1,413 \cdot 10^{-5} \rightarrow \mathbf{Qps < Kps}$

Como Qps es menor a Kps, las concentraciones iniciales de las especies no son suficientes para que se establezca ningún equilibrio y **no habrá formación de precipitado**.

b) Ag_2SO_4 al mezclar 1 mL de Na_2SO_4 1 M con 100 mL de AgNO_3 0,1 M.

En este ítem analizaremos el mismo equilibrio, pero con concentraciones iniciales distintas de cada ion. Como antes, teniendo en cuenta las diluciones, calculamos las concentraciones iniciales de cada especie:

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{0,1M \times 100\text{mL}}{101\text{mL}} = 0,099M \quad [\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{1M \times 1\text{mL}}{101\text{mL}} = 9,9 \cdot 10^{-3}M$$

Calculamos a continuación el cociente de reacción Qps para compararlo con Kps:

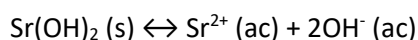
$$Q_{PS} = [\text{Ag}^+]_i^2 \times [\text{SO}_4^{2-}]_i = (0,099)^2 \times 9,9 \cdot 10^{-3}M = 9,7 \cdot 10^{-5}$$

Como $9,7 \cdot 10^{-5} > 1,413 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{Qps} > \text{Kps}$

En este caso Qps es mayor a Kps, por lo que la reacción se desplazará hacia reactivos y **se observará la formación de un precipitado de Ag_2SO_4** . Va a precipitar la sal hasta que las concentraciones de las especies en solución cumplan Kps y se llegue al equilibrio.

c) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ al mezclar 25 mL de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M con 1,0 mL de NaOH 0,1 M.

El equilibrio que se analizará en este ítem es el siguiente:



Sabemos por los datos del problema que para esta reacción:

$$\text{pKps} (\text{Sr}(\text{OH})_2) = 3,49 \rightarrow \text{Kps} = 10^{-3,49} = 3,24 \times 10^{-4} = [\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2$$

Como antes, calculamos las concentraciones iniciales de cada ion en la mezcla para poder luego calcular el cociente de reacción Qps:

$$[\text{Sr}^{2+}]_i = \frac{0,1M \times 25\text{mL}}{26\text{mL}} = 0,0962M \quad [\text{OH}^-]_i = \frac{0,1M \times 1\text{mL}}{26\text{mL}} = 3,85 \cdot 10^{-3}M$$

Una vez que tenemos las concentraciones iniciales de cada especie, calculamos el cociente de reacción Qps para luego compararlo con Kps:

$$Q_{PS} = [\text{Sr}^{2+}]_i \times [\text{OH}^-]_i^2 = 0,0962M \times (3,85 \cdot 10^{-3}M)^2 = 1,43 \cdot 10^{-6}$$

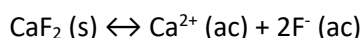
Como $1,43 \cdot 10^{-6} < 3,24 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{Qps} < \text{Kps}$

Como Qps es menor a Kps, al igual que en el ítem a, **no habrá formación de precipitado** y no se establecerá ningún equilibrio.

Prediga si se observará algún precipitado al:

d) agregar 0,5 mL de NaF 0,01 M a 100 mL de CaCl_2 0,1 M.

Primero planteamos la reacción que tiene lugar:



Sabemos por los datos del problema que la constante de equilibrio para esta reacción:

$$\text{Kps}(\text{CaF}_2) = 5,3 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{F}^-]_{\text{eq}}^2$$

Para predecir si se observará precipitado o no se debe calcular el cociente de reacción Qps y compararlo con Kps, al igual que en los ítems anteriores. Pero primero se deben calcular las concentraciones iniciales de cada especie:

$$[Ca^{2+}]_i = \frac{0,1M \times 100mL}{100,5mL} = 0,0995M \quad [F^-]_i = \frac{0,01M \times 0,5mL}{100,5mL} = 4,98 \cdot 10^{-5}M$$

Una vez que tenemos las concentraciones iniciales de cada especie, calculamos el cociente de reacción Qps para luego compararlo con Kps:

$$Q_{PS} = [Ca^{2+}]_i \times [F^-]_i^2 = 0,0995M \times (4,98 \cdot 10^{-5}M)^2 = 2,47 \cdot 10^{-10}$$

Como $2,47 \cdot 10^{-10} < 5,3 \times 10^{-9} \rightarrow Q_{ps} < K_{ps}$

Como Qps es menor a Kps, **no se observará la formación de precipitado** y no se establecerá ningún equilibrio.

e) mezclar 50 mL de Ba(OH)₂ 0,001 M con 50 mL de MgSO₄ 0,35 M.

En este caso, hay que tener en cuenta las dos reacciones de precipitación que pueden tener lugar. Por un lado:



Y, por otro lado:



Para predecir si va a precipitar o no alguno de los dos compuestos, se deben calcular primero todas las concentraciones iniciales de las especies presentes teniendo en cuenta las diluciones:

$$[Ba^{2+}]_i = \frac{0,001M \times 50mL}{100mL} = 5 \cdot 10^{-4}M \quad [OH^-]_i = \frac{0,002M^* \times 50mL}{100mL} = 1 \cdot 10^{-3}M$$

$$[Mg^{2+}]_i = \frac{0,35M \times 50mL}{100mL} = 0,175M \quad [SO_4^{2-}]_i = \frac{0,35M \times 50mL}{100mL} = 0,175M$$

(*: Por cada mol de Ba(OH)₂ se obtienen 2 moles de OH⁻, por lo tanto si la concentración de Ba(OH)₂ que agrego es 0,001M, la concentración de OH⁻ es 0,002M)

Luego, calculamos los cocientes de reacción Qps para compararlos cada uno con su Kps asociado:

$$Q_{PS} = [Ba^{2+}]_i \times [SO_4^{2-}]_i = 5 \cdot 10^{-4}M \times 0,175M = 8,75 \cdot 10^{-5}$$

Como $8,75 \cdot 10^{-5} > 1,1 \times 10^{-10} \rightarrow Q_{ps} > K_{ps}$

Como Qps es mayor a Kps, **se observará la formación de un precipitado de BaSO₄.**

Por otro lado:

$$Q_{PS} = [Mg^{2+}]_i \times [OH^-]_i^2 = 0,175M \times (1 \cdot 10^{-3})^2M = 1,75 \cdot 10^{-7}$$

Como $1,75 \cdot 10^{-7} < 6,8 \times 10^{-6} \rightarrow Q_{ps} < K_{ps}$

Como Qps es menor a Kps, **no se observará la aparición de un precipitado de Mg(OH)₂.**

Finalmente, concluimos que al mezclar Ba(OH)₂ con MgSO₄ en las cantidades y concentraciones descriptas en el enunciado, **se va a observar la aparición de un precipitado de BaSO₄ pero no se observará la aparición de un precipitado de Mg(OH)₂.**

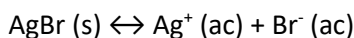
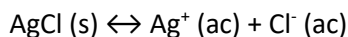
Problema 7 - Precipitación selectiva y precipitaciones simultáneas

A 1,00 L de una solución que contiene 0,10 moles de NaCl y 0,10 moles de NaBr se le añade gradualmente AgNO₃, sin modificar el volumen total.

I) ¿Cuál de las sales requiere menor cantidad de AgNO₃ para precipitar?

Datos: $K_{PS}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$, $K_{PS}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13}$

Primero planteamos cuáles son las dos sales que pueden precipitar:



Sabemos por los datos del problema que los valores de Kps para estas reacciones son:

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

$$K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Br}^-]_{\text{eq}}$$

La sal que requiere menor cantidad de AgNO₃ para precipitar va a ser la más insoluble de las dos. Va a ser aquella que alcance primero la condición para que se cumpla el Kps. En este caso, como las concentraciones de Cl⁻ y Br⁻ son las mismas, y la relación estequiométrica de formación de la sal con Ag⁺ es la misma, basta con comparar el valor de Kps. A menor valor de Kps, más insoluble será la sal. Por lo tanto, **el AgBr es la sal más insoluble y por lo tanto es la que requiere menor cantidad de AgNO₃ para precipitar.**

II) ¿Cuántos moles de AgNO₃ pueden agregarse sin observar precipitación de sal alguna?.

Los moles máximos de AgNO₃ que pueden agregarse son los necesarios para que se cumpla el Kps del AgBr, ya que de las dos sales es la más insoluble y por lo tanto la primera en precipitar.

Podemos calcular la concentración de Ag⁺ necesaria para que precipite el Br⁻, sabiendo que se tienen 0,1 moles de este en 1,0L de solución, es decir su concentración es 0,1M. Despejando del Kps del AgBr podemos hacer el siguiente cálculo:

$$K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Br}^-]_{\text{eq}}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{PS}}{[\text{Br}^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{0,1M} = 5 \cdot 10^{-12}M$$

Cuando la concentración de Ag⁺ agregada sea $5 \cdot 10^{-12} M$, se estará en la presencia de una solución saturada de AgBr. Como se dispone de 1,0 L de solución, **el número de moles de AgNO₃ que puede agregarse es $5 \cdot 10^{-12}$ mol.**

Problema 8

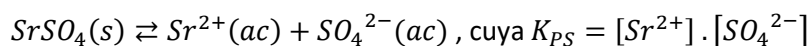
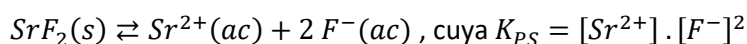
A 0,5 L de solución acuosa 0,02 M de NaF y 0,10 M de Na_2SO_4 se le agrega gradualmente (sin cambio apreciable de volumen) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ hasta que se comienza a observar la formación de un precipitado. Indique:

a) Qué sal precipita en este punto.

b)Cuál es la concentración de Sr^{2+} en la solución cuando se observa el precipitado. (Suponga que la masa de sal de Sr^{2+} que precipitó es despreciable).

Datos: $K_{\text{ps}}(\text{SrF}_2)=4,33 \times 10^{-9}$, $K_{\text{ps}}(\text{SrSO}_4)=3,44 \times 10^{-7}$

Este problema nos propone el análisis de un sistema en el que podrían precipitar dos sales de estroncio:



Noten que por convención (y comodidad), los equilibrios de solubilidad siempre son escritos con el sólido como reactivo y los iones disueltos como productos aunque en este caso nosotros queramos justamente analizar la precipitación por agregado de los iones (la reacción de derecha a izquierda tal como están escrita arriba).

En los 0,5 L de solución acuosa centraremos nuestra atención en la concentración de los aniones que son los que nos interesan en este caso para la precipitación del estroncio. Noten que dada las estequiometrías de las sales, la concentración de cada uno de los aniones es:

$$[\text{F}^-] = 0,02 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ M}$$

¿Cómo saber cuál es la sal que precipita primero? Pensemos que el agregado progresivo de la solución de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ irá aumentando la concentración de $\text{Sr}^{2+}(ac)$ hasta que en algún momento, dadas las concentraciones de $\text{F}^-(ac)$ y $\text{SO}_4^{2-}(ac)$ en la solución se cumplirá la relación de equilibrio dada por las constantes de producto de solubilidad (antes de que eso ocurra, no se observará precipitado).

Calculemos entonces cuál es la concentración de $\text{Sr}^{2+}(ac)$ que se necesita para que se cumpla cada uno de los K_{ps} de los dos sólidos en cuestión, aquella concentración que resulte menor, será la que esté en condiciones termodinámicas de precipitar primero:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \rightarrow 4,33 \times 10^{-9} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot 0,02^2 \rightarrow [\text{Sr}^{2+}] = 1,08 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow 3,44 \times 10^{-7} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot 0,10 \rightarrow [\text{Sr}^{2+}] = 3,44 \times 10^{-6} \text{ M}$$

a) Qué sal precipita en este punto.

Dado que, en este caso, la $[\text{Sr}^{2+}]$ necesaria para la precipitación de SrSO_4 es menor que la necesaria para que precipite el SrF_2 , **la sal que precipita primero es el SrSO_4 .**

b)Cuál es la concentración de Sr^{2+} en la solución cuando se observa el precipitado. (Suponga que la masa de sal de Sr^{2+} que precipitó es despreciable).

Suponiendo como nos sugieren, que la masa de Sr^{2+} que precipita en este punto es despreciable, la concentración de dicho catión es exactamente la que se desprende de la ecuación de K_{ps} de la sal que precipita (SrSO_4) i y que ya la calculamos! $\Rightarrow [\text{Sr}^{2+}] = 3,44 \times 10^{-6} \text{ M}$

Problema 9 - Equilibrios combinados precipitación - ácido base

Parte i):

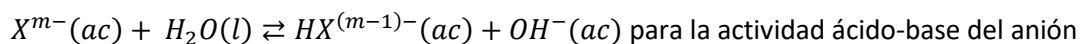
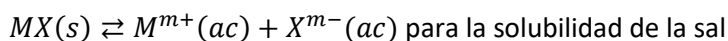
- a) Construya, en forma semicuantitativa, un diagrama de especiación para HF (o busque uno ya construido en alguna fuente confiable).
- b) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de CaF_2 (fluorita) será mayor en medio ácido o neutro. Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados, y las expresiones de sus respectivas constantes.
- c) Calcule la solubilidad de CaF_2 a pH 3,00, 5,00 y 7,00. Datos: $K_{\text{PS}} = 3,98 \times 10^{-11}$; $pK_a(\text{HF}) = 3,20$.

Parte ii):

- d) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de MnS será mayor a pH 2 o 9.
 - e) Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados y las expresiones de sus respectivas constantes.
 - f) Calcule la solubilidad de MnS a pH 2,00 y a pH 9,00.
- Datos: $K_{\text{PS}} = 2,5 \times 10^{-10}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{HS}^-) = 3,0 \times 10^{-13}$.

En este problema vamos a analizar equilibrios de solubilidad que se ven afectados por equilibrios ácido base de alguna de las especies involucradas.

Antes de pasar a los casos específicos, imaginemos una sal del tipo MX (s) donde X^- puede actuar como una base en medio acuoso. Las reacciones a tener en cuenta serían:

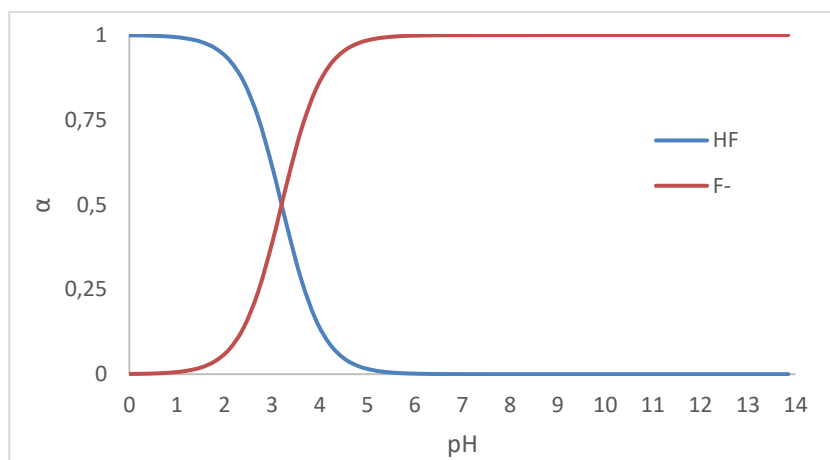


Si prestan atención, la modificación del pH de alguna manera externa, produce modificaciones en la $[\text{X}^{m-}]$ dada la segunda reacción, lo cual se traduce en una perturbación del equilibrio de solubilidad ya que depende de ese mismo valor. Estamos ante la presencia de un sistema de equilibrios múltiples, algo muy común en los sistemas naturales.

Volvamos a nuestro problema...

- a) Construya, en forma semicuantitativa, un diagrama de especiación para HF (o busque uno ya construido en alguna fuente confiable).

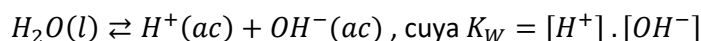
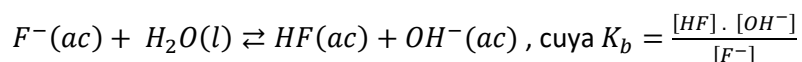
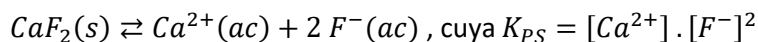
Con el valor de K_a del HF se puede construir el siguiente diagrama de manera semicuantitativa:



Como se observa en el diagrama de especiación, el α_{F^-} es cercano a 1 para todo el intervalo de pH por arriba de $\text{pH} \approx 5$. Entre $\text{pH} 5$ y 1 se tienen concentraciones del orden de las especies tanto ácida como básica y por debajo de 1 , el α_{F^-} es prácticamente 0 .

b) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de CaF_2 (fluorita) será mayor en medio ácido o neutro. Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados, y las expresiones de sus respectivas constantes.

Escribamos ahora las ecuaciones específicas para este sistema en estudio:



Teniendo en cuenta el diagrama de especiación del ítem anterior y las ecuaciones y constantes termodinámicas de las reacciones químicas involucradas, se puede construir el siguiente hilo de pensamiento:

Si se disminuye el pH, aumentando la $[\text{H}^+]$ y disminuyendo la $[\text{OH}^-]$, el equilibrio ácido base del F^- se desplaza hacia productos, disminuyendo la $[\text{F}^-]$ del medio, la cual está involucrada en la reacción de precipitación como un producto. Por lo tanto, este último se desplaza hacia la derecha, haciendo que la solubilidad de la sal aumente. En definitiva, **la solubilidad de la fluorita será mayor en medio ácido que en medio neutro.**

c) Calcule la solubilidad de CaF_2 a $\text{pH } 3,00, 5,00$ y $7,00$.

Como estuvimos discutiendo cualitativamente hasta el momento, la solubilidad de la fluorita se ve modificada por el pH del medio. Veamos ahora cómo esto se refleja en las relaciones cuantitativas que nos permitan obtener el valor de la solubilidad como función del pH.

Los balances de masa para el sistema en estudio serán:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s$$

$$[\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2s$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la actividad ácido base del ácido fluorhídrico se tiene: $K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HF}]}$, a partir de la cual se puede obtener $[\text{HF}] = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_a}$ y reemplazarla en el balance de masa:

$$[\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2s \rightarrow [\text{F}^-] + \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_a} = 2s$$

Reacomodando un poco...

$$[\text{F}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) = 2s \rightarrow [\text{F}^-] = \frac{2s}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)}, \text{ expresión que puede reemplazarse en } K_{PS}$$

$$K_{PS} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \rightarrow K_{PS} = s \cdot \left(\frac{2s}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)}\right)^2 \rightarrow K_{PS} = s \cdot \frac{4s^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^2}$$

$$K_{PS} = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2}{4}}$$

Si analizamos un poco esta expresión podemos ver que a pH altos, donde se cumpla que $[H^+] \ll K_a$ de manera que $\frac{[H^+]}{K_a} \ll 1$, la expresión de la solubilidad equivale a no haber hecho ninguna consideración de equilibrio ácido base:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2}{4}} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2}{4}} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}}$$

Este análisis coincide con lo ya comentado sobre el diagrama de especiación del ácido fluorhídrico, donde el α_{F^-} a pH altos es cercano a 1.

Reemplacemos ahora en esta expresión los valores de $[H^+]$ para los pH que nos pide el problema:

$$\text{pH} = 3 \rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-3} \rightarrow s = 4,05 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5 \rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-5} \rightarrow s = 2,17 \times 10^{-4} \text{ M}$$

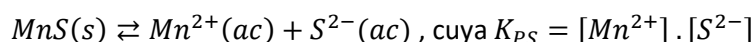
$$\text{pH} = 7 \rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-7} \rightarrow s = 2,15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Noten que la solubilidad a pH = 5 es casi idéntica que la de pH = 7, lo cual tiene sentido ya que el α_{F^-} a estos dos pH es prácticamente 1. La solubilidad a pH = 3 es menor (lo que coincide con el análisis cualitativo ya hecho en el ítem anterior) y de hecho es casi la mitad, lo que también tiene sentido si se mira el diagrama de especiación ya que el α_{F^-} a pH = 3 es cercano a 0,5.

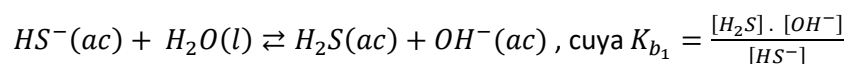
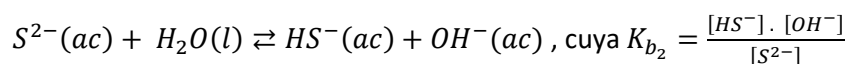
Pasemos a la segunda parte del problema, respondiendo primero el punto e...

e) Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados y las expresiones de sus respectivas constantes.

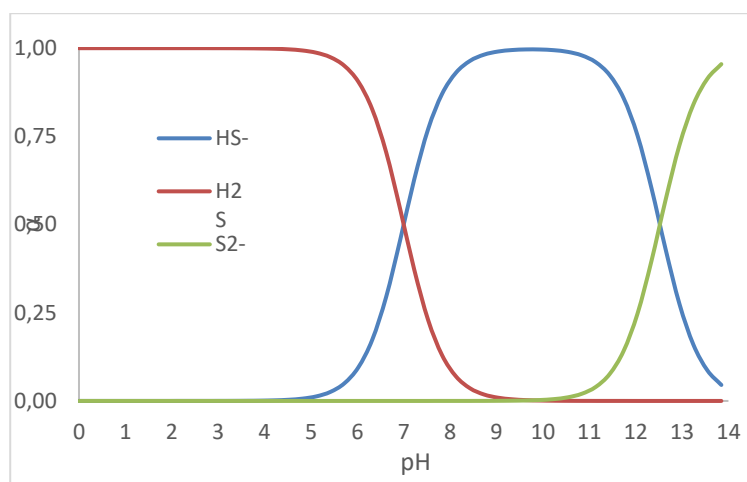
En esta segunda parte del problema, vamos a centrarnos en el estudio del equilibrio de solubilidad del MnS :



Vamos a utilizar los mismos argumentos que usamos para la especie F^- pero ahora para la especie S^{2-} cuya actividad ácido base puede verse en las siguientes reacciones:



Si bien el problema no lo pide explícitamente, siempre es conveniente realizar una diagrama de especiación cualitativo para las especies en cuestión:



Con esto en mente, ahora si pasemos al punto *d*...

d) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de MnS será mayor a pH 2 o 9.

Como se puede observar en este diagrama, la $[S^{2-}]$ disminuye al bajar el pH ya que empiezan a tener preponderancia las otras especies en equilibrio con ella. Esta relación es la misma que se ve en las ecuaciones químicas, donde se observa que si disminuye la $[OH^-]$ los equilibrios se desplazan hacia la derecha, llegando a la relación de K_{PS} donde puede verse, finalmente, que la solubilidad del sólido será mayor a menor pH. Respondiendo la pregunta, la solubilidad a pH 2 del *MnS* es mayor que a pH 9.

f) Calcule la solubilidad de MnS a pH 2,00 y a pH 9,00.

Como discutimos cualitativamente, la solubilidad del *MnS* se ve modificada por el pH del medio. Veamos ahora cómo esto se refleja en las relaciones cuantitativas que nos permitan obtener el valor de la solubilidad como función del pH.

Los balances de masa para el sistema en estudio serán:

$$[Mn^{2+}] = s$$

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = s$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la actividad ácido base del ácido sulfhídrico se tienen dos expresiones que nos interesan:

$$K_{a1} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{[H_2S]}, \text{ a partir de la cual se puede obtener } [H_2S] = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]}, \text{ a partir de la cual se puede obtener } [HS^-] = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}}$$

Combinándolas podemos obtener una expresión para el $[H_2S]$ en función de $[S^{2-}]$ y $[H^+]$:

$$[H_2S] = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Podemos reemplazar las expresiones para $[H_2S]$ y $[HS^-]$ en el balance de masa obteniendo:

$$[S^{2-}] + \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = s, \text{ y reacomodando esta expresión}$$

$$[S^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right) = s \quad \rightarrow \quad [S^{2-}] = \frac{s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)}$$

Si ahora reemplazamos en la expresión de K_{PS} :

$$K_{PS} = [Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] \quad \rightarrow \quad K_{PS} = s \cdot \frac{s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)} \quad \rightarrow \quad K_{PS} = \frac{s^2}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)}$$

$$s = \sqrt{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right) \cdot K_{PS}}$$

analizamos esta expresión como hicimos con anterioridad podemos ver que a pH altos, donde se cumpla que $[H^+] \ll K_{a1}$ y $[H^+] \ll K_{a2}$, de manera que $\frac{[H^+]}{K_{a2}} \ll 1$ y que $\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \ll 1$, la expresión de la solubilidad equivale a no haber hecho ninguna consideración de equilibrio ácido base:

$$s = \sqrt{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right) \cdot K_{PS}} \quad \rightarrow \quad s = \sqrt{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right) \cdot K_{PS}} \quad \rightarrow \quad s = \sqrt{K_{PS}}$$

Sin embargo, en este caso en el intervalo de pH que se observa en soluciones acuosas es necesario hacer consideraciones de equilibrio ácido base. Si notan en el diagrama de especiación, a pH extremadamente altos $\alpha_{S^{2-}}$ nunca llega al valor de 1 y de la misma manera se observa que α_{HS^-} nunca llega al valor de 0, por esto mismo no contemplar el equilibrio del S^{2-} con sus otras especies incurriría en una subestimación de la solubilidad.

Reemplacemos ahora en esta expresión los valores de $[H^+]$ para los pH que nos pide el problema:

$$\text{pH} = 2 \quad \rightarrow \quad [H^+] = 1 \times 10^{-2} \quad \rightarrow \quad s = 913 \text{ M (soluble)}$$

$$\text{pH} = 9 \quad \rightarrow \quad [H^+] = 1 \times 10^{-9} \quad \rightarrow \quad s = 9,18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Sería conveniente hacer dos observaciones. Primero que efectivamente se verifica que la solubilidad es mayor a pH bajo como anticipamos. Lo segundo es que obtener un valor de solubilidad como el que se obtiene a pH = 2 (913 M), carece de sentido químico. Este resultado no tiene sentido tomarlo desde el punto de vista numérico, sino que lo que nos permite concluir es que esta sal, a este pH es absolutamente soluble.

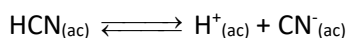
Problema 10

a) Teniendo en cuenta el pK_a del HCN, ¿cuál es la especie predominante a $pH=5$? ¿Resulta seguro para la vida humana trabajar con soluciones ácidas de cianuro?

Datos: $pKPS(AgCl) = 9,80$; $pKPS(AgCN) = 15,90$; $pK_a(HCN) = 9,31$

Este problema involucra conocer que el ácido cianhídrico es un compuesto altamente tóxico, potencialmente mortal, soluble en agua y puede volatilizarse a partir de ésta. Teniendo esto en cuenta, responderemos este ítem (https://es.wikipedia.org/wiki/Intoxicaci%C3%B3n_cianh%C3%ADdrica)

Planteo de los equilibrios involucrados y resolución numérica



La constante de acidez (K_a) del ácido cianhídrico se define como:

$$K_a = [H^+] [CN^-] / [HCN] = 10^{-9,31} = 4,90 \times 10^{-10}$$

Si el pH es 5, esto implica que $[H^+] = 10^{-5}$ M. Empleando la ecuación anterior, podemos ver que a un pH dado, la relación entre HCN y CN^- queda definida:

$$[H^+] [CN^-] / [HCN] = 4,90 \times 10^{-10}$$

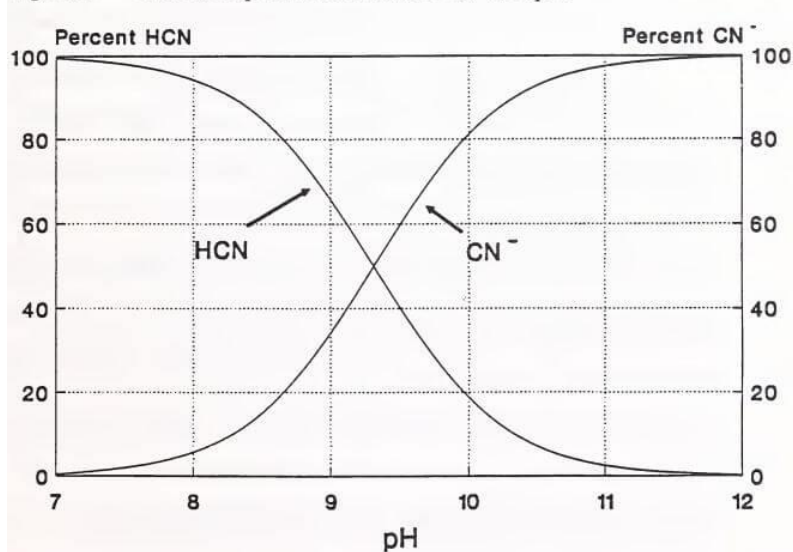
$$[CN^-] / [HCN] = 4,90 \times 10^{-10} / [H^+]$$

$$[CN^-] / [HCN] = 4,90 \times 10^{-10} / 10^{-5} = 4,90 \times 10^{-5}$$

Por lo tanto, $[HCN] \gg [CN^-]$, lo cual hace que sea MUY PELIGROSO manipular esta especie en medio ácido, ya que el HCN es volátil y puede ser aspirado.

Una resolución cualitativa que puede emplearse también para analizar este ejercicio, es realizar el diagrama de especiación del HCN, y observar cómo a $pH=5$ nos encontramos muy por debajo del $pK_a(HCN)$ con lo cual la especie predominante en solución será HCN, que resulta altamente tóxica.

Figure 1. Relationship between HCN and CN^- with pH .



b) Calcule la solubilidad del cianuro de plata (AgCN) a pH 5.

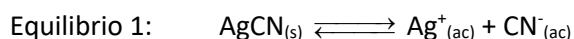
En este caso se nos pide hallar la solubilidad del cianuro de plata a un determinado pH. ¿Por qué es importante el pH para la solubilidad de esta sal? Es importantísimo, ya que el equilibrio que establece el cianuro disociado depende del pH, es decir que el equilibrio de solubilidad de la sal está acoplado al equilibrio ácido base del ion cianuro.

Recordemos que nuestro objetivo es obtener la solubilidad de la sal en una solución acuosa a un determinado pH. Esto quiere decir que estamos buscando la cantidad de moles que se pueden disolver justo antes de que comience la precipitación. De los dos iones que componen la sal, el catión Ag^+ no establecerá otros equilibrios adicionales que el que establece con la fase sólida, vale decir que si averiguo la concentración máxima en la que puedo encontrar este ion será numéricamente igual a la concentración de sal que pude disolver en la solución. Por el contrario, averiguar la concentración del ion cianuro no será igual a la cantidad de moles de sal que pude disolver, sino que será menor ya que parte de esos iones reaccionan con el agua del medio para dar ácido cianhídrico.

Nuestro objetivo será obtener la concentración del ion Ag^+ a partir de plantear todos los equilibrios involucrados.

Planteo de los equilibrios involucrados y resolución numérica

Planteo los equilibrios, el balance de masa y de carga y escribo las definiciones de las constantes involucradas. Si bien, puede que no usemos todos estos datos nos sirve para tener toda la información química de nuestro problema planteada.



Balances de masa (BM):

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} + [\text{HCN}]_{\text{eq}} = s$$

Debemos tener en cuenta que, dado que estamos evaluando una base (el CN^-), que el pH sea 5 implica que, necesariamente, hay otras especies en la solución que fuerzan ese pH (probablemente algún tipo de buffer). Por lo tanto, *no podemos plantear el balance de cargas, ya que hay especies que desconocemos y que podrían, perfectamente, estar cargadas*. Esto no afecta el balance de masas ya que, dado que no nos dicen nada, cabe suponer que no reaccionan con Ag^+ ni con CN^- .

Constantes de los equilibrios involucrados:

$$\text{Eq. 1: } K_{PS} = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-] = 10^{-15,9}$$

$$\text{Eq. 2: } K_b = [\text{HCN}] [\text{OH}^-] / [\text{CN}^-]$$

$$K_b = K_a^{-1} K_W = 10^{9,31} \times 10^{-14} = 10^{-4,69} = 2,04 \times 10^{-5}$$

Bien hasta acá reemplazamos con los datos que nos proveyeron. Ahora hay que especificar algunas condiciones para obtener la $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$ que será la que numéricamente coincida con la solubilidad del AgCN a pH 5.

Al igual que en el ejercicio anterior, al fijar el pH = 5 automáticamente queda definida unívocamente la relación entre el par ácido-base HCN-CN⁻ al valor hallado en el ejercicio anterior $[\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = 4,90 \times 10^{-5}$

Este hecho genera que en el BM planteado se puede despreciar la concentración de CN⁻ respecto a la de HCN, alcanzando la siguiente igualdad:

$$s = [\text{CN}^-]_{\text{eq}} + [\text{HCN}]_{\text{eq}} \cong [\text{HCN}]_{\text{eq}}$$

Por lo que $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{HCN}]_{\text{eq}} = s$

Entonces podemos volver a plantear y reemplazar con la relación hallada anteriormente entre $[\text{HCN}]/[\text{CN}^-]$:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+] ([\text{HCN}] \times 4,90 \times 10^{-5})$$

Reemplazando por la aproximación realizada $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{HCN}]_{\text{eq}} = s$

$$K_{\text{PS}} = s (s \times 4,90 \times 10^{-5})$$

$$10^{-15,9} = s^2 \times 4,90 \times 10^{-5}$$

$$(10^{-15,9} / 4,90 \times 10^{-5})^{1/2} = s = [\text{Ag}^+]$$

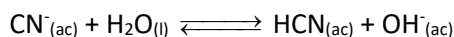
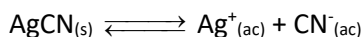
Y despejamos $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+] = s = 10^{-5,795} = 1,60 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Que como dijimos coincide numéricamente con la cantidad de moles que se solubilizan de AgCN.

Es importante notar que, en este caso, la solubilización del AgCN se ve asistida por el pH. Si el proceso de disolución de esta sal no estuviese acoplado a un proceso ácido-base, su solubilidad sería independiente del pH y valdría $(K_{\text{PS}})^{1/2} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ M}$, que resulta menor a la solubilidad real hallada en el problema ($1,60 \times 10^{-6} \text{ M}$)

Ahora bien, si miramos detenidamente los equilibrios acoplados que tienen lugar:



podemos pensar que la acidificación del medio desplaza el segundo equilibrio hacia productos, lo cual genera que se remueva el CN⁻ del primer equilibrio, generando entonces que mayor cantidad de sal se disuelva para reestablecer el equilibrio según el principio de Le Chatelier. Esto justifica cualitativamente el aumento en la solubilidad encontrado.

c) ¿Cuál debe ser el pH de una solución de AgCN para que su solubilidad sea la misma que la del AgCl en agua pura?

En este ítem se nos pide obtener el pH al cual la concentración del ion Ag⁺ coincide con un valor determinado, en particular la solubilidad del cloruro de plata en agua pura. Utilizaremos los datos de K_{PS} del cloruro de plata y ecuaciones que obtuvimos en el punto anterior.

Planteo de los equilibrios involucrados y resolución numérica

$$K_{PS} = [Ag^+] [Cl^-]$$

Como no hay equilibrios acoplados a ninguna de estas especies en agua pura puedo obtener sus concentraciones directamente:

$$[Ag^+] = (K_{PS})^{1/2}$$

$$[Ag^+] = (10^{-9,8})^{1/2} = 10^{-4,9} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En principio no sabemos a qué pH vamos a estar, pero si comparamos el valor obtenido con la solubilidad obtenida en el punto anterior, podemos decir que el pH será ácido ya que están dentro del mismo orden de magnitud y por lo tanto las aproximaciones realizadas en el punto anterior valdrán en este y esto quiere decir que las ecuaciones utilizadas serán las mismas que las necesarias para resolver este punto.

Planteamos:

$$K_{PS} = [Ag^+] [CN^-] = 1,26 \times 10^{-16}$$

Buscamos que la solubilidad del AgCN sea idéntica a la del AgCl, por lo que imponemos la necesidad de que $s = [Ag^+] = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$1,26 \times 10^{-5} \text{ M} [CN^-] = 1,26 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$[CN^-] = 10^{-11} \text{ M}$$

Si tenemos en cuenta que la solubilidad buscada es aún mayor a la solubilidad hallada en el punto anterior (a pH=5), es sencillo razonar que el pH no sólo será ácido, si no que esperamos que sea pH<5. Una de las conclusiones de este razonamiento es que nuevamente valdrá la aproximación realizada en el BM del CN⁻:

$$s = [CN^-]_{eq} + [HCN]_{eq} \cong [HCN]_{eq}$$

Con lo que $s = [Ag^+]_{eq} = [HCN]_{eq} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$. Reemplazando en la $K_b(CN^-)$ (también podrías usar la $K_a(HCN)$, es lo mismo!):

$$K_b = ([HCN]/[CN^-]) (K_w/[H^+])$$

$$10^{-4,69} = (10^{-4,9}/10^{-11}) (10^{-14}/[H^+])$$

$$10^{-4,69} = 10^{(-4,9 - (-11))} (10^{-14}/[H^+])$$

$$10^{-4,69} = 10^{(-6,1 + (-14))} (1/[H^+])$$

$$10^{-4,69} = 10^{(-7,9)} (1/[H^+])$$

$$[H^+] = 10^{(-7,9 - (-4,69))} = 10^{-3,21}$$

$$\text{pH} = 3,21$$

Notemos que como era de esperar es una condición más ácida que el punto anterior ya que hay más moles de sal disuelta.

Problema 11 – Equilibrios combinados precipitación – formación de complejos

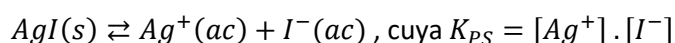
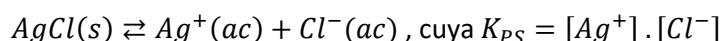
Se suele decir que el cloruro de plata es soluble en NH_3 (ac) mientras que el yoduro de plata no.

a) Sabiendo que los iones plata pueden formar complejos de fórmula $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (ac), escriba las ecuaciones químicas correspondientes a los equilibrios involucrados en c/u de esas situaciones.

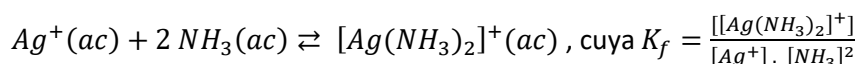
b) Con ayuda de los valores de las respectivas constantes de equilibrio, analice cualitativamente por qué AgCl puede disolverse apreciablemente en NH_3 (ac) mientras que AgI no.

Datos: $K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{ac}) = 1,6 \times 10^7$, $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$, $K_{ps}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$

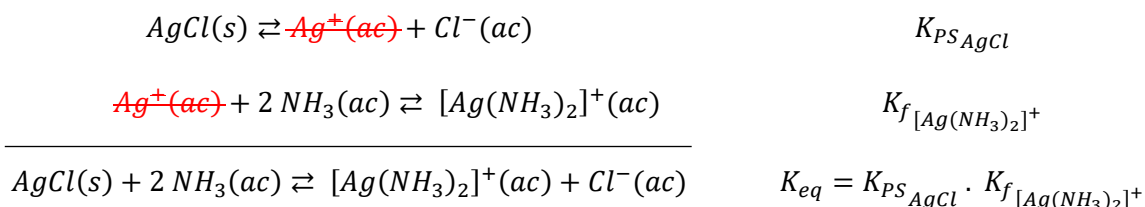
En este problema vamos a trabajar con equilibrios combinados de precipitación y complejación. Nos piden que nos centremos en el análisis de la solubilidad de dos sales, el cloruro e yoduro de plata:



Como se trabajó en la Unidad 8, la formación de complejos refiere a equilibrios que se establecen entre un ácido y una base de Lewis. En este problema en particular, se menciona la formación de un ion complejo diamín plata, una especie formada por el ion Ag^+ (ácido de Lewis) y el NH_3 (la base de Lewis) según:

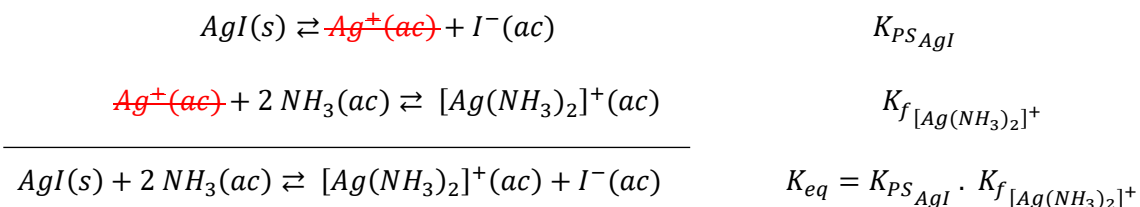


Podríamos combinar estas reacciones para obtener otras que nos permitan visualizar un poco más directamente el proceso global de redisolución de la sal por la formación del complejo y cómo resulta la constante de equilibrio del mismo:



(recuerden que la suma de reacciones equivale a multiplicación de sus constantes termodinámicas ya que la Ley de Hess nos permite sumar los ΔG° de cada una de ellas)

Para la otra sal, quedaría algo análogo:



Si ahora miramos los valores numéricos de las constantes como nos sugiere el problema y tenemos presente que el proceso global de redisolución por complejación está regido por una constante de equilibrio que es producto de ellas, podemos interpretar lo que “se suele decir” acerca de estas sales.

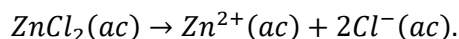
La $K_{PS_{AgI}}$ es alrededor de siete ordenes más chica que $K_{PS_{AgCl}}$ ($8,3 \times 10^{-17}$ vs $1,8 \times 10^{-10}$ respectivamente) y dado que la estequiometría de la sal es la misma podemos decir que el AgI es mucho más insoluble que el $AgCl$. Al agregar NH_3 al sistema, entra en juego una reacción que está fuertemente desplazada hacia productos ($K_f = 1,6 \times 10^7$) que desplaza hacia productos la reacción de precipitación. Mirando solo los órdenes de estas constantes, queda claro que en el caso del $AgCl$ la complejación tiene un peso más importante en el proceso global que en el caso del AgI , haciendo de esta manera que la primera se redisuelva pero no así la segunda.

Problema 12

Describe con ecuaciones químicas apropiadas las reacciones que transcurren a lo largo del siguiente experimento: a una solución acuosa de ZnCl_2 se añade, gota a gota, una solución acuosa de NaOH . Con el agregado de las primeras gotas se observa la formación de un precipitado, que se redisuelve al continuar el agregado del hidróxido.

Datos:, $K_{ps}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 3 \times 10^{-17}$, $K_f[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{ac}) = 5 \times 10^{14}$

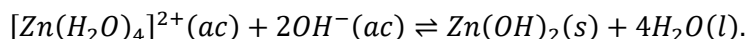
En este ejercicio estudiaremos el comportamiento del Zn^{2+} en solución acuosa. Primero, disolvemos cloruro de zinc en agua. Este se disocia según



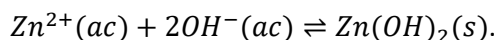
Experimentalmente, se ve que el ion zinc no presenta color en solución. También podemos señalar que el ion zinc en solución está hidratado, formando un complejo con moléculas de agua. Esto contribuye a la estabilización del ion en solución, mediante interacciones entre la zona con densidad de carga negativa del dipolo y el catión con carga positiva.

Este comportamiento es general para los iones metálicos en agua, no solo para el zinc. La mayoría forma complejos con 4 a 6 moléculas de agua, aunque hay todo un rango de estructuras posibles. En este caso, para simplificar, podemos pensar que la fórmula del ion zinc hidratado sería $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (ion tetraacuozinc). En general no escribimos las aguas de hidratación por simplicidad, pero son importantes por ejemplo para explicar la química ácido-base de los cationes metálicos, o por qué algunos exhiben color en solución.

Frente al agregado de hidróxido de sodio, los aniones OH^{-} desplazan secuencialmente estas moléculas de agua asociadas al zinc. Si reemplazamos dos moléculas de agua en cada complejo por iones OH^{-} , la suma total de las cargas sería cero. Este complejo resultante sería poco soluble, porque no tiene carga eléctrica neta (no presentaría interacciones ion complejo – dipolo en solución). Esto hace que se forme un compuesto que precipita, hidróxido de zinc, según la siguiente reacción:

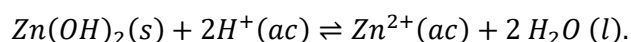


En el laboratorio veríamos que el hidróxido de zinc se presenta como un compuesto blanco gelatinoso. La textura gelatinosa se debe a la presencia de las moléculas de agua que, cuando precipita el hidróxido de zinc, quedan atrapadas en la estructura tridimensional. Sin tener en cuenta las aguas de hidratación la reacción quedaría



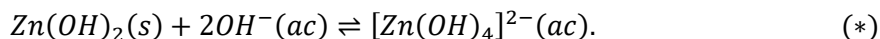
Podemos conocer la constante de equilibrio para esta reacción a partir de K_{ps} . Por convención, siempre escribimos K_{ps} asociado a las reacciones de disolución (o sea, partiendo del sólido y con los iones en solución como productos). Como esta reacción está invertida respecto a eso, valdrá que $K = (K_{ps})^{-1} = (3.10^{-17})^{-1} = 3,33.10^{16}$. O sea, la precipitación del hidróxido de zinc es muy favorable, más aun considerando que a medida que agregamos OH^{-} el sistema se desplaza hacia productos.

El hidróxido de zinc es un compuesto anfótero. Es decir, presenta actividad tanto ácida como básica. Actúa como una base, por ejemplo, al reaccionar con ácidos, neutralizándolos según esta reacción:



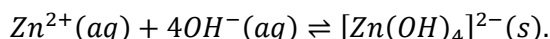
Pero también puede actuar como ácido, reaccionando como en este caso con la base NaOH , y aceptando

iones OH^- :



Estos iones OH^- vendrían a ocupar los dos lugares restantes que había alrededor del ion zinc en solución, formando un complejo llamado zincato (o ion tetrahidroxozinc). Como este complejo tiene carga eléctrica neta, se disolverá fácilmente en solución. No es el único compuesto que presenta este comportamiento: $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Pb}(\text{OH})_2$ también dan reacciones similares (y ambos son blancos también).

La reacción global de formación del complejo zincato sería

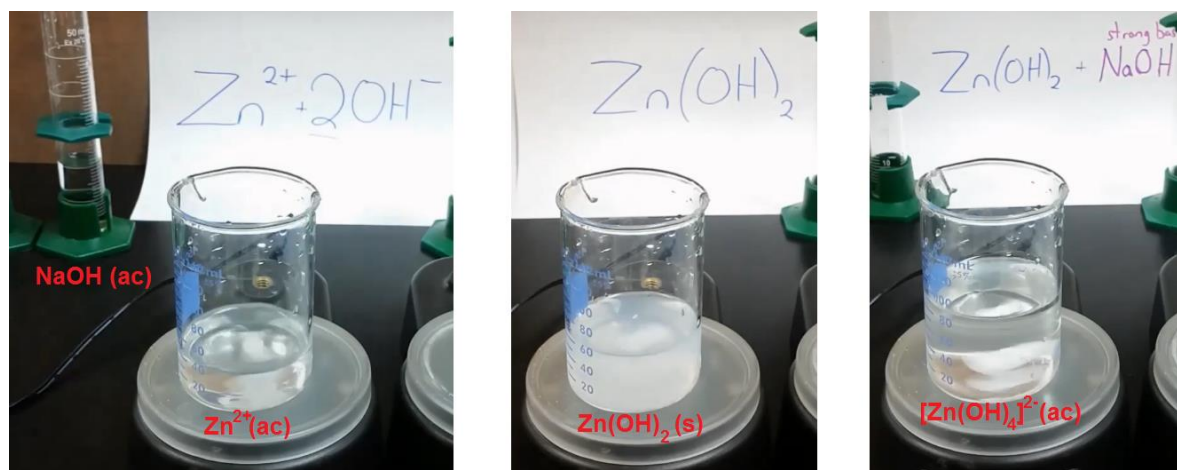


Siempre escribiremos una reacción de formación de un complejo globalmente, esto es, partiendo desde el ion metálico y los ligandos, y obteniendo el complejo como producto (aunque hayamos hecho la reacción en pasos, como aquí). Esta reacción tiene una constante de equilibrio $K_f = 5 \cdot 10^{14}$ (dato del enunciado), que nos indica que la formación del complejo es muy favorable.

En este caso, los valores de constantes de equilibrio no son tan importantes porque lo estamos pensando en forma cualitativa, pero sirven para pensar qué tan favorable es la formación de un producto. Sumando la reacción de formación del ion zincato con la de disolución del hidróxido de zinc, podríamos calcular la constante de equilibrio para la reacción (*), que daría $K(*) = 0,015$.

¿Por qué a pesar de que el valor de esta constante es menor a 1 observamos la formación del producto y la desaparición del reactivo? Es decir, sólo el valor de la constante no nos alcanza para predecir qué especies estarán presentes y en qué concentración. Si una de las sustancias está presente en concentraciones altas, puede desplazar la reacción hacia el otro lado, como sucede aquí con el OH^- . A pesar de que la formación de zincato a partir del hidróxido de zinc no es muy favorable, el agregado de un exceso de reactivo hace que la reacción se desplace hacia productos, disolviendo el precipitado.

Entonces, para resumir el proceso global, partimos del tetraacuocomplejo de Zn^{2+} en solución. Agregamos OH^- y se observó la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Agregando más OH^- , según la reacción (*), el sistema se desplaza hacia la formación del producto $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, consumiendo el $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ y haciendo que desaparezca el precipitado. Partiríamos de una solución incolora, veríamos que se forma un precipitado blanco gelatinoso o neblinoso, y volveríamos a obtener una solución incolora. Podemos observar estos cambios en las siguientes imágenes.



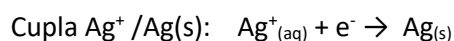
Capturas de pantalla de <https://www.youtube.com/watch?v=Oc5Xlqnw9wM>. Se observan los cambios en una solución que tiene iones zinc frente a agregados progresivos de hidróxido de sodio, yendo de izquierda, que es la solución original, a derecha. En el link, el video también se observa la reacción del hidróxido de zinc con ácido clorhídrico.

Problema 13 - Equilibrios combinados - precipitación-redox

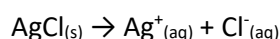
a) Escriba las semirreacciones correspondientes a las cuplas $\text{AgCl}/\text{Ag(s)}$ y $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$.

Datos: $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag(s)}} = 0,222 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}} = 0,799 \text{ V}$.

Las cuplas redox nos presentan la especie oxidada y reducida. Entonces, escribir las semirreacciones de las cuplas no es más que escribir las semirreacciones de reducción, como se hizo en la guía 10.



Combinado ambas semirreacciones podemos llegar a la siguiente reacción global:



Esta reacción representa la disolución del cloruro de plata.

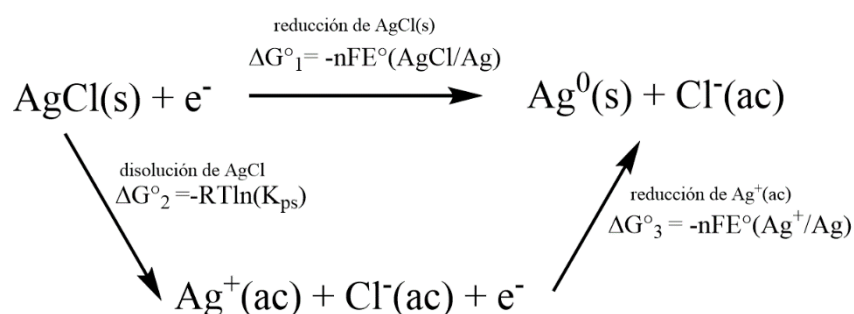
b) Discuta las diferencias observadas entre los valores de los potenciales normales de estas dos cuplas.

Primero debemos observar que ambas semirreacciones conllevan la reducción de Ag^+ , que gana un electrón. Así, los potenciales de dichas reacciones corresponden a potenciales de reducción normales. Entonces, cuanto mayor sea dicho potencial, más “fácil” será que se produzca dicha reducción.

El potencial normal de la cupla $\text{AgCl}/\text{Ag(s)}$ es menor que el de la cupla $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$. Esto implica que es más difícil reducir a la especie Ag^+ cuando se encuentra formando un sólido insoluble con el Cl^- que cuando se encuentra en forma acuosa (disuelta).

Hay muchas formas de interpretar este resultado. A nivel molecular y cualitativo, podemos pensar que dentro del sólido cristalino AgCl , los iones Ag^+ se encuentran en un ambiente de una simetría definida rodeados de iones Cl^- como sus primeros vecinos, y las interacciones electrostáticas entre Ag^+ y Cl^- serán importantes con lo que será difícil romperlas para reducir la plata y que pierda su carga (ya vimos que el AgCl es una sal poco soluble, por lo que esperamos que su red cristalina sea muy estable!).

La forma cuantitativa de explicar este resultado involucra pensar que el proceso redox asociado al AgCl está compuesto por la disolución inicial de la sal y la posterior reducción, tal y como podemos ver en este ciclo termodinámico:



$$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3$$

Como se ve en el ciclo, la diferencia de energía libre entre la reducción de los iones plata acuosos (ΔG°_3) y del AgCl (ΔG°_1) está dada por la disolución de la sal a partir del ΔG°_2 . Si bien no sabemos ahora mismo (¡lo hallaremos en el siguiente ejercicio!) cuánto vale esta última magnitud, sabemos por todo lo que vimos en esta unidad que el cloruro de plata es una sal poco soluble con un $K_{ps} \ll 1$, por lo que esperamos que $\Delta G^\circ_2 > 0$, lo cual termina generando que $\Delta G^\circ_1 > \Delta G^\circ_3$ y consecuentemente $E^\circ(\text{AgCl/Ag}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.

c) A partir de dichos valores de E° , calcule el K_{ps} de AgCl.

Ahora el ejercicio nos pide hallar el valor del $K_{ps}(\text{AgCl})$. Teniendo en cuenta el ciclo que planteamos en el ítem anterior (¡volvamos a mirarlo!), casi que ya tenemos todo resuelto; estamos a la búsqueda de ΔG°_2 :

$$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3$$

$$-nFE^\circ(\text{AgCl/Ag}) = \Delta G^\circ_2 - nFE^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$-(1 \text{ mol})(96500 \text{ C/mol})(0,222 \text{ J/C}) = \Delta G^\circ_2 - (1 \text{ mol})(96500 \text{ C/mol})(0,799 \text{ J/C})$$

$$\Delta G^\circ_2 = 55680,5 \text{ J}$$

Por último, $\Delta G^\circ_2 = -RT \ln(K_{ps}(\text{AgCl}))$, con lo que **$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,75 \times 10^{-10}$**

Problema 14

Calcule:

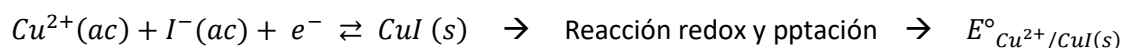
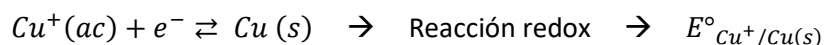
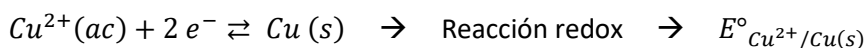
i- El potencial normal de la semireacción: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{ac})$

ii- El valor de $K_{ps}(\text{CuI})$.

Datos: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} = 0,337 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} = 0,521 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,86 \text{ V}$.

Vamos a trabajar con equilibrios combinados (una vez más). Los potenciales redox de este tipo de reacciones pueden verse alterados por el simple hecho de añadir un ion que precipite con algunas de las especies involucradas en el intercambio de electrones.

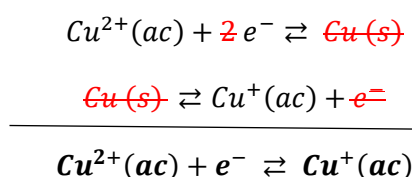
Como siempre, es conveniente escribir cuáles son las reacciones químicas sobre las cuales el problema nos ofrece información:



Teniendo esto en cuenta esto, veamos de qué manera podemos combinar estas reacciones para luego, haciendo uso de la Ley de Hess, poder obtener lo que nos pide el problema.

i- Calcule el potencial normal de la semireacción: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{ac})$

Si miran un poco la reacción que necesitamos obtener, se darán cuenta que podemos hacerlo combinando las dos primeras reacciones que escribimos arriba, dando vuelta la segunda:



Utilizando la ley de Hess y recordando la relación que hay entre el ΔG° y los E° podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} - \Delta G^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} \\ -nFE^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= -nFE^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} + nFE^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} \end{aligned}$$

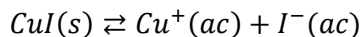
donde n es la cantidad de electrones intercambiados en cada una de las reacciones.

Reemplazando, simplificando la constante de Faraday en todos los términos y reacomodando:

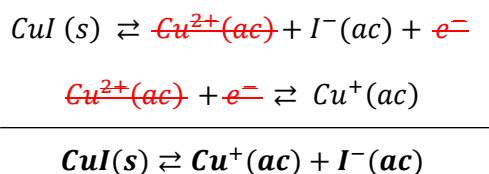
$$\begin{aligned} -1E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= -2E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} + 1E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} \\ E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= 2E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} - E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} \\ E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= 0,153 \text{ V} \end{aligned}$$

ii- El valor de $K_{ps}(\text{CuI})$.

Para resolver este segundo ítem, la lógica va a ser la misma que la ya utilizada. Escribamos la reacción de precipitación sobre la cual queremos obtener información para empezar:



Ahora sumemos las reacciones que tenemos hasta acá para obtener la de interés. Si se fijan, podemos invertir la reacción combinada de redox y precipitación que escribimos al principio con la que obtuvimos en el ítem i:



Nuevamente, utilizando la ley de Hess y recordando la relación que hay entre el ΔG° , los E° y las K_{eq} podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{PS} &= -\Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)} + \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} \\ -RT \ln(K_{PS}) &= nFE^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)} - nFE^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} \end{aligned}$$

Reacomodando y haciendo un poco de manejo matemático:

$$\begin{aligned} \ln(K_{PS}) &= \frac{nF(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+})}{-RT} \\ K_{PS} &= e^{\frac{nF(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+})}{-RT}} \end{aligned}$$

Resta reemplazar por los valores con las unidades apropiadas:

- $F = 96500 \text{ C/mol}$
- $n = 1 \text{ mol}$ para ambas reacciones, por eso también pudimos sacarlo de factor común
- $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$
- $T = 298 \text{ K}$ (lo supondremos ya que no tenemos información al respecto en el problema)
- $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)} = 0,86 \text{ V}$ (dato del problema)
- $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153 \text{ V}$ (calculado en el ítem i)
- Es importante recordar la equivalencia $J = C \cdot V$

$$K_{PS} = 1,10 \times 10^{-12}$$