

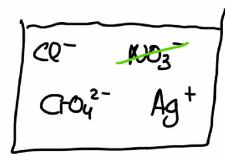
1. A una disolución que contiene iones cloruro e iones cromato se le añade, gota a gota, una disolución de nitrato de plata. Las concentraciones de cloruro y de cromato a la disolución inicial son, respectivamente, 0,01 M y 0,1 M.

a) Determinar cuál será la primera sal en comenzar a precipitar.

b) Calcular cuál será la concentración de dicha sal en la disolución en el momento de iniciarse la precipitación.

Nota: los productos de solubilidad de las sales de plata implicadas en el proceso son:

AgCl : $1,56 \cdot 10^{-10}$ (mol/L)²; Ag_2CrO_4 : $4,05 \cdot 10^{-12}$ (mol/L)³.



$$|\text{Cl}^-| = 0,01 \text{ M}$$

$$K_{\text{AgCl},s} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$|\text{CrO}_4^{2-}| = 0,1 \text{ M}$$

$$K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4,s} = 4,05 \cdot 10^{-12}$$

(a) ¿Qué sal necesita menor $|\text{Ag}^+|$ para precipitar?

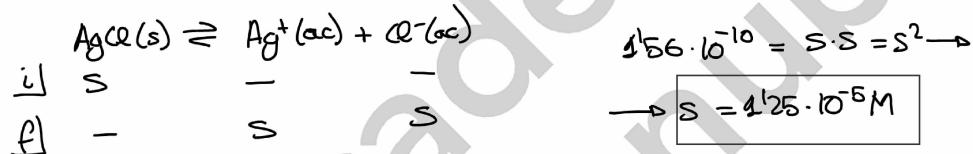
$$1,56 \cdot 10^{-10} = 0,01 \cdot |\text{Ag}^+| \rightarrow |\text{Ag}^+| = 1,56 \cdot 10^{-8}$$

$$4,05 \cdot 10^{-12} = 0,1 \cdot |\text{Ag}^+|^2 \rightarrow |\text{Ag}^+| = 6,37 \cdot 10^{-6}$$

AgCl precipita antes, porque necesita menor $|\text{Ag}^+|$ para comenzar.

b) Calcular cuál será la concentración de dicha sal en la disolución en el momento de iniciarse la precipitación.

$$\text{Disolución saturada de AgCl: } K_{\text{sp,AgCl}} = |\text{Ag}^+| \cdot |\text{Cl}^-|$$

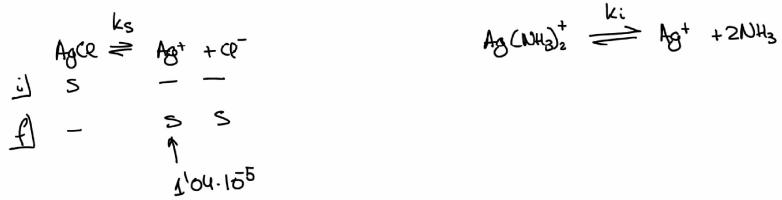


2. La solubilidad molar del AgCl en agua pura es $1,04 \cdot 10^{-5}$ M. Calcular:

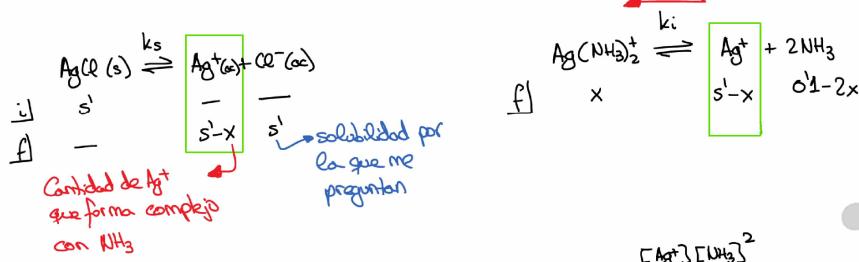
a) La solubilidad molar del AgCl en una disolución de NH₃ 0,1 M.

b) ¿Qué masa de AgCl se podrá disolver en 2 litros de disolución amoniacal 0,1 M?

Datos: Constante de Inestabilidad del (Ag(NH₃)₂)⁺ = $6,2 \cdot 10^{-8}$.



Calcular k_s : $k_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2 = (1,04 \cdot 10^{-5})^2 = 1,08 \cdot 10^{-10}$



$k_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ [1]

$$k_i = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \quad [2]$$

$6,2 \cdot 10^{-8} \Rightarrow$ Como k_i es muy baja, el eq. está muy desplazado hacia $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \Rightarrow s' \approx x$

$$[1] \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{k_s}{[\text{Cl}^-]} \quad [2] \rightarrow k_i = \frac{\frac{k_s}{[\text{Cl}^-]} \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \rightarrow k_i = \frac{k_s \cdot (0,1 - 2x)^2}{s' \cdot x} \rightarrow$$

$$\stackrel{s' \approx x}{\rightarrow} k_i = \frac{k_s \cdot (0,1 - 2s')^2}{(s')^2} \rightarrow 6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{1,08 \cdot 10^{-10} \cdot (0,01 - 0,4s' + 4(s')^2)}{(s')^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow 574,07(s')^2 = 4(s')^2 - 0,4s' + 0,01 \rightarrow 570,07(s')^2 + 0,4s' - 0,01 = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow s' = 3,85 \cdot 10^{-3} \quad \leftarrow \text{Efectivamente, la solubilidad ha aumentado al añadir NH}_3.$$

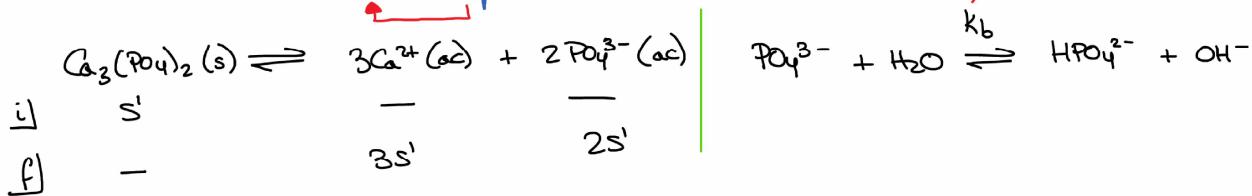
b) ¿Qué masa de AgCl se podrá disolver en 2 litros de disolución amoniacal 0,1 M?

$$3,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles AgCl que puede disolverse en 2L.}$$

$$7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles AgCl} \cdot \frac{(35,5 + 15,9) \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,1 \text{ g}$$

3. Hallar la solubilidad del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en una disolución saturada de esta sal.

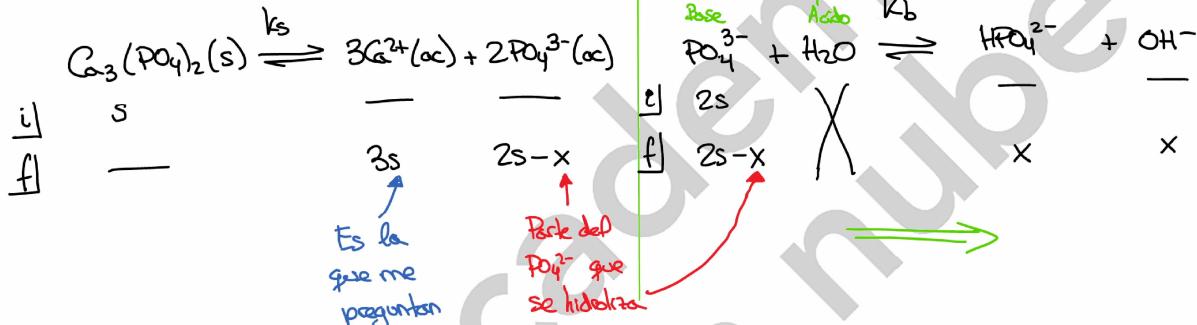
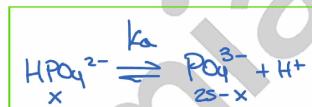
Datos: $K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-29}$. $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$; $K_a = 4.8 \cdot 10^{-13}$.



Si solo atendemos al eq. de solubilidad
y no a la hidrólisis:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108(s')^5 \rightarrow s' = 6.21 \cdot 10^{-7}$$

La solubilidad calculada
teniendo en cuenta también
la hidrólisis, será mayor
que $6.21 \cdot 10^{-7}$.



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$[2] K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-13}} = 2.08 \cdot 10^{-2}$$

Suponemos...
↑ Veremos que K_b es bastante alto, el eq. está bastante desplazado a la derecha.

$$1 \cdot 10^{-29} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad [1]$$

$$[2] \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{2.08 \cdot 10^{-2}}$$

$$\rightarrow 1 \cdot 10^{-29} = (3s)^3 \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{2.08 \cdot 10^{-2}} \right)^2 \xrightarrow{2s \approx x} 1 \cdot 10^{-29} = (3s)^3 \left(\frac{4s^2}{2.08 \cdot 10^{-2}} \right)^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \dots \rightarrow s = 1 \cdot 10^{-5}$$

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

$$\text{E}_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$\text{E}_0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$$

$$\text{Constante de disociación } K_d(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

El 99,9% del Fe^{2+} que tengo, se reduzca.
Me quedaría un 0,1% del Fe^{2+} inicial.

$$\frac{[\text{prod}]}{[\text{react}]}$$

Ecuaciones redox

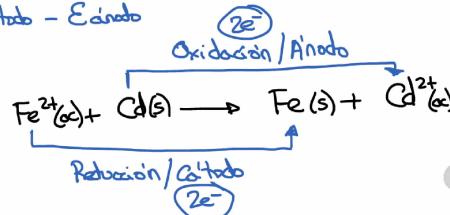
Ecuación Nernst: $E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$

$$\Delta G = -n F E_{\text{pila}}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cathodo}} - E_{\text{anodo}}$$

$$0,01 \text{ M Fe}^{2+}$$

$$0,01 \text{ M Cd}^{2+}$$

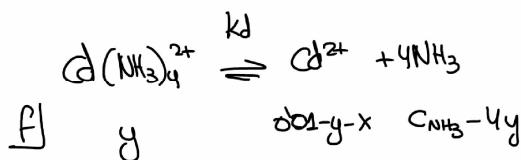
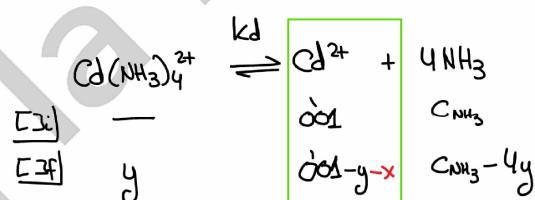
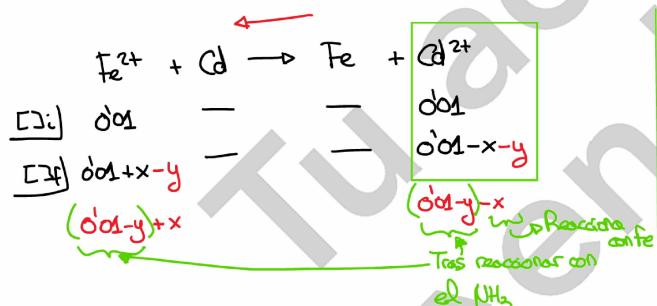


¿Es espontánea, si no hubiera NH_3 ?

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cathodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ} = -0,44 - (-0,40) = -0,04 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \begin{matrix} \xrightarrow{0,01 \text{ M}} \\ \xrightarrow{0,01 \text{ M}} \end{matrix} \quad E_{\text{pila}} = -0,04 \text{ V}$$

$$\Delta G = -n F \cdot E_{\text{pila}} = + \quad \Rightarrow \text{No espontánea}$$



Para que la reacción redox sea espontánea: $\Delta G < 0 \rightarrow \Delta G = -n F \underbrace{E_{\text{pila}}}_{0}$

$$[\text{Fe}^{2+}]_f = 0,01 \cdot 0,01 \text{ M} = \frac{0,01}{100} \cdot 0,01 = 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{Lo que debo tener al final.} \Rightarrow 10^{-5} = 0,01 + x - y \quad [1]$$

$$0 = -0,04 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{2+}]_f} \rightarrow 0,04 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_f}{10^{-5}} \rightarrow [\text{Cd}^{2+}]_f = 4,4062 \cdot 10^{-7} = 0,01 - y - x \quad [2]$$

$$2 \cdot 10^{-7} = \frac{(0,01-y-x)(C_{\text{NH}_3}-4y)^4}{y} \quad [3] \longrightarrow \dots \longrightarrow$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0,3211 \text{ M} \rightsquigarrow \approx 0,314 \text{ M}$$

$$C_{\text{NH}_3} > 0,3211 \text{ M}$$