

17. Determinar cuanto precipitado se formará al mezclar 15 mL de BaCl_2 0,001 M con 20 mL de Na_2SO_4 0,009 M. Calcule, además las concentraciones de los iones en solución. $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$.

Solución

- 1) Calcular las nuevas concentraciones de cada ion, considerando la dilución que se produce al mezclar volúmenes:

$$\begin{array}{rcl} V_{\text{solución Ba(II)}} + V_{\text{solución ion sulfato}} & = & V_{\text{total}} \\ 15 \text{ mL} + 20 \text{ mL} & = & 35 \text{ mL} \end{array}$$

Aplicando $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$, se determinan las nuevas concentraciones:

$$[\text{BaCl}_2] = \frac{15 \text{ mL} \times 0,001 \text{ M}}{35 \text{ mL}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esta sal se disocia completamente y por lo tanto la $[\text{Ba}^{2+}] = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{20 \text{ mL} \times 0,009 \text{ M}}{35 \text{ mL}} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El sulfato de sodio se disocia 100 % y por consiguiente la $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,1 \times 10^{-3} \text{ M}$

- 2) Calcular el producto iónico, reemplazando las concentraciones calculadas en la expresión de equilibrio para el K_{ps} del BaSO_4 :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = (4,3 \times 10^{-4}) (5,1 \times 10^{-3}) = 2,2 \times 10^{-6}$$

Como el producto iónico resulta mayor que el valor del K_{ps} , que es $1,1 \times 10^{-10}$ se puede concluir que precipitará.

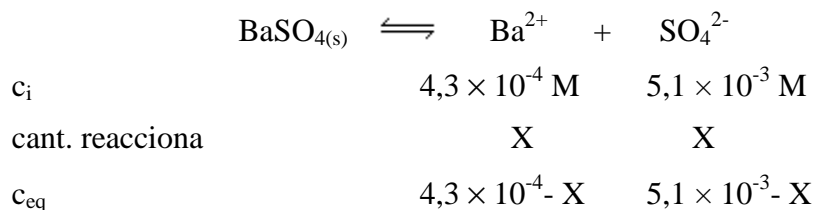
- 3) Calcular la cantidad de precipitado que se formará, para lo cual se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1**

En este método se trabaja con las concentraciones molares de ambos iones y se determina entonces la cantidad de moles de sulfato de bario que precipita por cada litro de solución total.

Al mezclar ambas soluciones, los iones Ba^{2+} comienzan a reaccionar de inmediato con los iones SO_4^{2-} , formándose precipitado de sulfato de bario. De esta manera las concentraciones de ambos iones disminuyen hasta quedar reducidas a cantidades tales que su producto sea igual al K_{ps} .

Esto se puede plantear entonces de la siguiente manera:



Reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio del Kps:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = (4,3 \times 10^{-4} - X) (5,1 \times 10^{-3} - X)$$

Resolviendo esta ecuación se llega a una ecuación cuadrática:

$$X^2 - 5,53 \times 10^{-3} X + 2,19 \times 10^{-6} = 0$$

cuya resolución entrega dos valores para X:

$$X_1 = 5,1 \times 10^{-3}$$

$$X_2 = 4,3 \times 10^{-4}$$

Analizando los resultados obtenidos para X, desechamos X_1 por ser mayor que la c_i de Ba^{2+} , entonces X es $4,3 \times 10^{-4}$.

Por lo tanto se formarán $4,3 \times 10^{-4}$ moles de sulfato de bario en 1 L de solución. Dado que el volumen de solución es sólo 35 mL, se debe determinar la cantidad de precipitado para este volumen:

$$\frac{4,3 \times 10^{-4} \text{ moles}}{X} = \frac{1.000 \text{ mL}}{35 \text{ mL}}$$

$$X = 1,5 \times 10^{-5} \text{ moles de BaSO}_4$$

Las concentraciones de ambos iones en el equilibrio serán:

$$[\text{Ba}^{2+}] = (4,3 \times 10^{-4} - X) = 4,3 \times 10^{-4} - 4,3 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (5,1 \times 10^{-3} - X) = 5,1 \times 10^{-3} - 4,3 \times 10^{-4} = 4,67 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Obviamente, la concentración de iones Ba^{2+} en el equilibrio no puede ser cero. Esto se debe interpretar como que la concentración de este ion en el equilibrio es tan pequeña que se aproxima a cero. Si se desea saber el valor de la concentración de esta especie en el equilibrio se utiliza la expresión de equilibrio y la concentración final de ion sulfato :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,67 \times 10^{-3})$$

$$X = [\text{Ba}^{2+}] = 2,4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

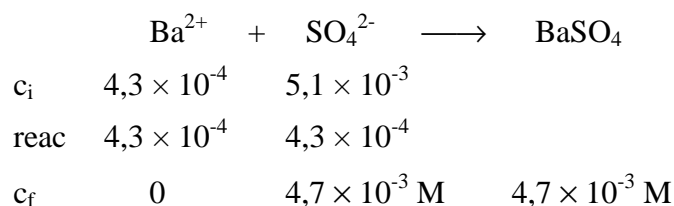
Este valor indica que es correcto asumir que este ion precipitó totalmente, ya que la fracción que queda en solución es cuatro órdenes de magnitud más baja que la fracción precipitada.

- **Método 2**

Este método se basa en la reacción estequiométrica, asumiendo que el proceso ocurre en dos etapas. La primera etapa se resuelve como un problema estequiométrico, es decir se calcula la cantidad de precipitado que es posible obtener, considerando sólo la proporción de los reactantes, es decir considerando 100% de rendimiento.

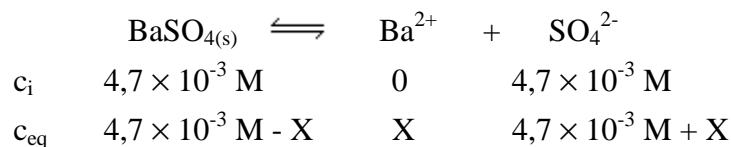
Luego en la segunda etapa, se plantea la disociación parcial del precipitado, tomando en cuenta que en el equilibrio ninguno de los iones puede tener concentración cero:

Etapas 1:



Entonces, sabiendo que ninguna concentración puede ser cero, se calcula cuanto de esos moles de sulfato de bario que precipitan por cada litro deben redisolverse para que la concentración de ion Ba^{2+} no sea nula.

Etapas 2:



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,7 \times 10^{-3} + X)$$

Analizando la magnitud del K_{ps} y del exceso de ion sulfato, se puede asumir que la concentración de ion sulfato no aumentará significativamente por disolución de parte del sólido, por lo cual se desprecia X , quedando:

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,7 \times 10^{-3})$$

de donde

$$X = 2,3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

valor que corresponde a la concentración de ion bario en el equilibrio, y que resultó casi igual al calculado en el método anterior.

La concentración de iones sulfato en el equilibrio es

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (4,7 \times 10^{-3} + X)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (4,7 \times 10^{-3} + 2,3 \times 10^{-8})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4,7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Por otro lado, la cantidad de sólido obtenido por litro no disminuye en forma significativa ($4,3 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-8}$) y por lo tanto se aproxima a $4,3 \times 10^{-4}$ moles por cada litro de solución. Esta cantidad multiplicada por el volumen de solución expresado en litros (0,35 L), resultan $1,5 \times 10^{-4}$ moles precipitados.

- 18.** Calcule cuántos gramos de NaOH sólido se debe agregar sobre 20,0 mL de solución de ion calcio 0,0010 M de modo que precipite el 99,8 % de ion Ca^{2+} . Suponga que la variación de volumen es despreciable. $K_{ps} \text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,5 \times 10^{-6}$.

Solución

Primero se calcula la concentración que tendrá finalmente la solución con respecto a los iones Ca^{2+} . Como la variación de volumen por adición del NaOH no se tomará en cuenta, se puede utilizar directamente las concentraciones molares. Si se desea conocer lo que queda sin precipitar, se debe calcular a qué concentración molar corresponde el $100\% - 99,8\% = 0,2\%$:

$$\frac{0,0010 \text{ M}}{X \text{ M}} = \frac{100\%}{0,2\%}$$

$$X = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para que la concentración de iones Ca^{2+} en el equilibrio disminuya hasta 2×10^{-6} M, la concentración de iones OH^- debe aumentar, de acuerdo a la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$5,5 \times 10^{-6} = 2 \times 10^{-6} (X)^2$$

de donde

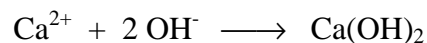
$$X = [\text{OH}^-] = 1,66 \text{ M}$$

Esta concentración de iones OH^- calculada corresponde a la concentración de iones en exceso que debe estar presente en la solución para hacer disminuir la concentración de los iones Ca^{2+} al valor deseado.

La concentración total de iones OH^- que se debe agregar corresponde a la concentración requerida para producir la precipitación más la concentración en exceso:

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{pp}} + [\text{OH}^-]_{\text{exc.}}$$

La concentración de iones OH^- necesaria para la precipitación se determina de acuerdo a la estequiometría de la reacción:



Como precipita el 99,8% del ion Ca^{2+} , esto corresponde a $0,0010 \text{ M} \times 0,998 = 9,98 \times 10^{-4} \text{ M}$, que se puede aproximar a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

De acuerdo a la ecuación se requiere el doble de iones OH^- , o sea $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, para lograr la precipitación deseada. Por lo tanto la concentración total de iones OH^- es:

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{pp}} + [\text{OH}^-]_{\text{exc.}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M} + 1,66 \text{ M} = 1,662 \text{ M}$$

Como se puede apreciar, la concentración de iones OH^- usada en la precipitación es despreciable comparada con la concentración en exceso.

Para calcular los gramos de NaOH , se aplica lo siguiente:

$$\text{masa NaOH} = M \times V_{(L)} \times \text{PM}$$

$$\text{masa NaOH} = 1,66 \text{ mol L}^{-1} \times 0,020 \text{ L} \times 40 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa NaOH} = 1,33 \text{ g}$$

19. Sobre una solución que contiene ion Cl^- 0,010 M y ion Br^- 0,010 M, se agrega gota a gota solución de ion Ag^+ . Prediga cuál de los iones precipitará primero. $K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{\text{ps}} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$.

Solución

En una solución el producto de solubilidad determina cual el el producto de las concentraciones iónicas que pueden existir en solución sin que ocurra la precipitación.

En este ejercicio se conocen las concentraciones de los aniones y por lo tanto se pueden reemplazar en las expresiones de equilibrio correspondientes para determinar cual es la máxima concentración de ion Ag^+ que es posible que exista en solución sin que ocurra la precipitación:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

$$1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] 0,010$$

$$5 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+] 0,010$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Este cálculo permite verificar que se alcanzará primero el producto de solubilidad de AgBr , ya que se requiere una concentración menor de iones plata. Cualquier aumento de la concentración de alguno de los iones provocará la precipitación. Por consiguiente, precipitará primero el AgBr .

Ahora bien, se pudo llegar a la misma conclusión haciendo el siguiente análisis: como ambas sales tienen la misma estequiometría (1:1) y ambos aniones están en idéntica concentración, entonces la única variable a considerar es el K_{ps} . Una sal con K_{ps} menor es más insoluble y precipitará primero. Por lo tanto si el K_{ps} del AgBr es menor, este compuesto precipitará primero.

20. Se añade lentamente NaI sólido a una solución que es 0,10 M en iones Pb^{2+} y 0,010 M en iones Ag^+ . Determine: (a) ¿cuál ion precipita primero? (b) Calcule la concentración del primer ion cuando comienza a precipitar el segundo; (c) ¿qué porcentaje del primer ion queda en solución en este punto?

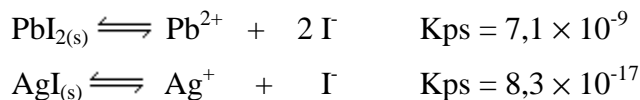
Solución

(a) Para determinar cual ion precipita primero, se hace el siguiente análisis:

- Como el NaI se va agregando de a poco, la concentración de ion yoduro en la solución va aumentando lentamente hasta que alcanza un valor tal, que se alcanza el producto de solubilidad del compuesto más insoluble (menor K_{ps}) que corresponde al compuesto que comenzará a precipitar primero.

- Este compuesto precipitará total o parcialmente mientras la $[I^-]$ continúa aumentando hasta que se alcanza el producto de solubilidad del segundo compuesto.

Como primer paso, se debe consultar el Apéndice C para encontrar los valores de los K_{ps} correspondientes:



A partir del K_{ps} y de la concentración del catión, se determina para cada compuesto la concentración de ion I^- mínima requerida para que se inicie la precipitación:

$$[I^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \times 10^{-9}}{0,010}} = 8,43 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,010} = 8,3 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Al comparar las concentraciones calculadas, se puede observar que para precipitar AgI se requiere una concentración muchísimo menor de ion yoduro, por lo tanto AgI precipitará primero.

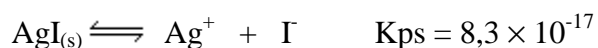
- (b) Para calcular la concentración de ion Ag^+ que queda sin precipitar cuando comienza la precipitación de ion Pb^{2+} , se debe hacer el siguiente análisis:

A medida que precipita AgI , la concentración de ion Ag^+ empieza a disminuir poco a poco en la solución.

La adición continua de ion yoduro, permite continuar la precipitación de ion Ag^+ , aunque se va requiriendo cada vez una concentración mayor del ion precipitante.

Llegará un instante, sin embargo, en que la concentración de ion plata habrá disminuído tanto que la concentración de ion I^- que se requiere para precipitar AgI se hace igual a la necesaria para precipitar PbI_2 .

Por lo tanto, reemplazando la $[I^-]$ calculada para precipitar el PbI_2 en el producto de solubilidad del AgI indicará la $[Ag^+]$ que queda en solución cuando comienza a precipitar el segundo ion:



$$[I^-] = 8,43 \times 10^{-4} \text{ M (requerida para iniciar la precipitación de } PbI_2)$$

reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [Ag^+] [I^-]$$

$$8,3 \times 10^{-17} = [Ag^+] 8,43 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = 9,8 \times 10^{-14} \text{ M}$$

- (c) El cálculo del porcentaje del primer ion que queda en solución al inicio de la precipitación del segundo, se determina de la siguiente manera:

$$\frac{0,010 \text{ M}}{9,8 \times 10^{-14} \text{ M}} = \frac{100\%}{X\%}$$

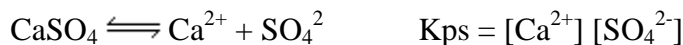
$$X = 9,8 \times 10^{-10} \%$$

Como se puede apreciar, el porcentaje de ion Ag^+ que queda en solución es tan pequeño que se puede aproximar a 0%, es decir, la precipitación de este ion fue total.

21. Una disolución es 0,001 M en iones Sr^{2+} y 2 M en iones Ca^{2+} . Si los productos de solubilidad del $SrSO_4$ y $CaSO_4$ son 1×10^{-7} y 1×10^{-5} , respectivamente, calcular:
- ¿qué catión precipitará primero cuando se añada lentamente Na_2SO_4 0,1 M?
 - ¿qué concentración del primer ion quedará en solución cuando empiece a precipitar el segundo?
 - ¿qué porcentaje del primer ion se logra precipitar antes de que precipite el segundo?

Solución

- (a) Se plantean ambos equilibrios:



Se calcula la concentración de ion sulfato necesaria para precipitar cada ion:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Sr^{2+}]} = \frac{1 \times 10^{-7}}{0,001} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]} = \frac{1 \times 10^{-5}}{2} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Precipitará primero el ion Ca^{2+} , ya que se alcanzará primero la concentración de ion sulfato necesaria.

- (b) Para determinar cuanto ion Ca^{2+} queda sin precipitar cuando empieza a precipitar el ion Sr^{2+} , se debe utilizar la concentración de sulfato necesaria calculada para precipitar este ion ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) y determinar cual sería la $[\text{Ca}^{2+}]$ en ese punto:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1 \times 10^{-7} = [\text{Ca}^{2+}] (1 \times 10^{-4} \text{ M})$$

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

- (c) El cálculo del porcentaje de ion calcio que logra precipitar antes de que comience a precipitar el ion Sr^{2+} :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{inicial}} = 2 \text{ M}$$

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

Por lo tanto el calcio que precipita es $2 \text{ M} - 0,1 \text{ M} = 1,9 \text{ M}$, que representa un porcentaje:

$$\frac{2 \text{ M}}{100\%} = \frac{1,9 \text{ M}}{X\%}$$

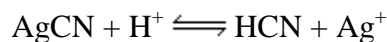
$$X = 95 \%$$

Este resultado indica que la separación está lejos de ser total.

22. Calcular la solubilidad del AgCN en disolución tampón de $\text{pH} = 4$. $K_{ps} \text{ AgCN} = 6 \times 10^{-17}$; $K_a \text{ HCN} = 4,9 \times 10^{-10}$

Solución

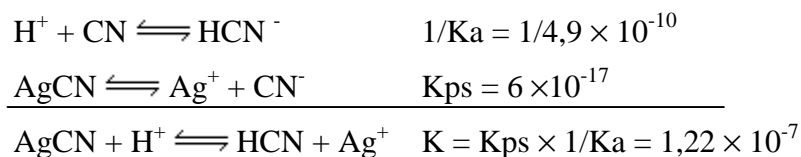
Cuando se agrega AgCN sólido sobre una solución que contiene iones H^+ , se forma el ácido HCN que es un ácido débil y se liberan iones Ag^+ . Esta reacción se puede expresar mediante la ecuación:



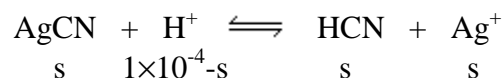
cuya constante de equilibrio no se conoce, pero en la cual están involucradas especies que pertenecen a equilibrios de constantes conocidas:



Invirtiéndola primera ecuación y sumándola con la segunda, se obtiene la ecuación que describe el proceso de disolución en medio ácido:



Ahora se puede plantear que la cantidad de AgCN sólido que reaccione representa la solubilidad, y en el equilibrio se tendrá que :



Reemplazando en la expresión de equilibrio, se tiene que:

$$1,22 \times 10^{-7} = \frac{s^2}{1 \times 10^{-4} - s}$$

al resolver se puede despreciar el término s del denominador dado que K tiene un valor tan pequeño, con lo cual queda:

$$s^2 = 1,22 \times 10^{-11}$$

$$s = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- 23.** Calcular la cantidad de NH_4Cl que se debe añadir a 1 L de disolución que contiene 0,1 moles de NH_3 y 0,01 moles de ion Mg^{2+} , con el fin de evitar la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \times 10^{-12}$; $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.

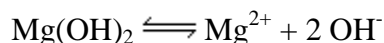
Solución

Antes de realizar cualquier cálculo, se debe analizar el problema globalmente:

- Se dispone de una solución que contiene iones Mg^{2+} y NH_3 , que es una base débil que libera iones OH^- a la solución.
- Para evitar la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se debe disminuir la concentración de alguno de los iones (Mg^{2+} u OH^-)
- En este caso se disminuirá la concentración de iones OH^- , modificando el equilibrio de la base débil por adición de NH_4^+ (en forma de NH_4Cl), debido a que los iones amonio añadidos reaccionarán con los iones OH^- presentes en la solución.

- Por lo tanto, se debe calcular primero hasta que valor se debe disminuir la $[\text{OH}^-]$ para evitar la precipitación y luego se calcula cuanto ion amonio se debe agregar para que la $[\text{OH}^-]$ disminuya al valor calculado.

Cálculo de la $[\text{OH}^-]$ máxima en solución sin que precipite el $\text{Mg}(\text{OH})_2$

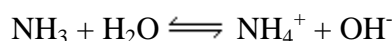


$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$7,1 \times 10^{-12} = 0,01 [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{7,1 \times 10^{-12}}{0,01}} = 2,66 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ahora se trabaja con el equilibrio de la base débil. En el equilibrio final se desea que la concentración de ion OH^- disminuya hasta $2,66 \times 10^{-5} \text{ M}$, es decir, se debe adicionar suficiente NH_4^+ , de modo de desplazar el equilibrio casi totalmente a la izquierda



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X (2,66 \times 10^{-5})}{0,1}$$

En este caso se debe hacer algunas suposiciones:

- La concentración de ion OH^- que se transforma en NH_3 por reacción con NH_4^+ es muy pequeña, por lo cual $[\text{NH}_3]$ se aproxima a la concentración inicial (0,1 M).
- La concentración de ion amonio que se adiciona es suficientemente alta para suponer que predomina en el sistema en equilibrio, por lo tanto esta concentración se reemplaza por X, que corresponde a los moles adicionados por cada litro de solución. Despejando la ecuación anterior, se obtiene:

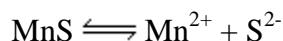
$$X = 0,068 \text{ M}$$

Este valor representa la concentración de ion amonio que debe existir en el equilibrio. La concentración total a adicionar debe contemplar la cantidad de ion amonio que se consume en reaccionar con el ion hidroxilo, que en este caso se asume como insignificante y por lo tanto se debe agregar 0,068 moles de NH_4Cl a 1 litro de solución.

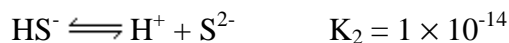
24. Calcular la concentración máxima de ion Mn^{2+} en una disolución saturada de H_2S a pH 2. $K_{\text{ps}} \text{MnS} = 7,1 \times 10^{-16}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$, $K_1 = 1,1 \times 10^{-7}$; $K_2 = 1 \times 10^{-14}$

Solución

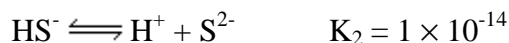
El equilibrio para la disolución del MnS es:



Como se desea saber cual es la concentración máxima de ion Mn^{2+} que puede existir en solución, se requiere determinar cual es la concentración de iones sulfuro presente en esta solución. Para esto necesitamos utilizar los equilibrios:



Este ácido es muy débil, por lo tanto el aporte de iones hidrógeno por disociación del H_2S es insignificante comparada con la concentración de iones H^+ agregados ($\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$). Entonces se pueden sumar ambas ecuaciones y determinar la $[\text{S}^{2-}]$ presente:



$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,01)^2 [\text{S}^{2-}]}{0,1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,1 \times 10^{-18} \text{ M}$$

Reemplazando este valor en el producto de solubilidad del MnS:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

$$7,1 \times 10^{-16} = [\text{Mn}^{2+}] (1,1 \times 10^{-18} \text{ M})$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 645 \text{ M}$$

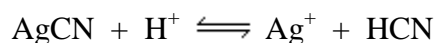
Esta concentración es obviamente irreal, ya que jamás se podrá tener una solución de concentración tan elevada. El único significado que se puede dar a este resultado es que permite concluir que en medio ácido ($\text{pH} = 2$), la concentración de ion sulfuro es tan extraordinariamente pequeña que no habrá precipitación de MnS , sin importar que tan alta pudiera ser la concentración de iones Mn^{2+} en la solución.

25. Calcular la solubilidad del cianuro de plata (AgCN) en una disolución tampón HCN/KCN de $\text{pH} = 9$, en la cual la concentración de HCN es 10^{-2} M.
 $K_{\text{ps}} \text{AgCN} = 1,2 \times 10^{-6}$; $K_{\text{a}} \text{HCN} = 4,8 \times 10^{-10}$

Solución

Al tratarse de una solución tampón, se tiene una concentración de H^+ constante y se tiene la presencia de un ion común, CN^- . Este problema se puede resolver como sigue:

El AgCN reacciona con el H^+ , para dar HCN y Ag^+ :



La constante de equilibrio de este sistema se obtiene dividiendo el producto de solubilidad por la constante de acidez del HCN , tal como se explicó en el problema 22:

$$\frac{K_{\text{ps}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1,2 \times 10^{-6}}{4,8 \times 10^{-10}} = 2500$$

Considerando que se trata de un sistema que resiste los cambios en el pH , la concentración de H^+ en el equilibrio se puede considerar constante (10^{-9} M). Como esta concentración es bastante baja, aunque K es alto (2500), se espera que la solubilidad de esta sal sea bastante baja, de acuerdo a:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]}{[\text{H}^+]}$$

reemplazando, se tiene que:

$$2500 = \frac{(s)(10^{-2} + s)}{(10^{-9})}$$

despreciando el término s que aparece sumando a 10^{-2} , se obtiene:

$$s = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Este valor resulta algo mayor que en agua pura, pero el aumento es mínimo, debido a la baja $[\text{H}^+]$.