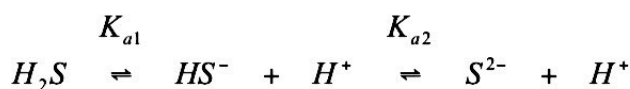


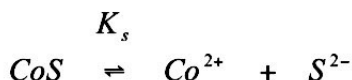
14.- Calcular los moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que hay que añadir a un litro de una disolución de  $\text{Co}^{2+}$  0.20 M para que éste no precipite al saturarla con  $\text{H}_2\text{S}$  (la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  permanece constante e igual a 0.1 M) a pH 7,50.  $\text{pK}_b\text{NH}_3 = 4.75$ ;  $K_{ps}(\text{CoS}) = 2.0 \times 10^{-25}$ ;  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14}$ .  $K_f(\text{Co}(\text{NH}_3)_6) = 10^{35.1}$ . Repetir el problema a pH 7.5.

Lo primero es calcular la concentración de sulfuro libre que existe en una disolución saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  a pH = 6.5. (en una disolución saturada de  $\text{H}_2\text{S}$ , su concentración es igual a 0.1 M)



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

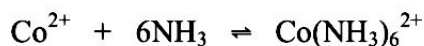
Para tal concentración de sulfuro, como mucho, la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  libre debe ser:



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

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

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



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

Se debe tener en cuenta que además, a pH 6.5 existe una considerable cantidad de amoníaco que estará en forma amoniacal. La concentración de  $\text{NH}_4^+$  se obtiene de la  $K_b$ :



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

Haciendo un balance de materia total, se obtienen los moles por litro de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH = 6.5 para que  $\text{Co}^{2+}$  0.2 M no precipite en una disolución saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  a pH = 6.5:

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

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

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

$$H_2S \xrightleftharpoons{K_{a1}} HS^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} S^{2-} + H^+$$

$$K_{a1} * K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} \quad \therefore [S^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-7} * 10^{-14} * 0.1}{(10^{-7.5})^2} = 1.1 \times 10^{-7}$$

La máxima concentración de cobalto libre para que no precipite:

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

$$K_s = [S^{2-}][Co^{2+}] \quad \therefore [Co^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-25}}{1.1 \times 10^{-7}} = 1.82 \times 10^{-18}$$

La concentración de amoníaco se obtiene de  $K_f$ :

$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$$

$$K_f = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}][NH_3]^6} \quad \therefore [NH_3] = \sqrt[6]{\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{K_f[Co^{2+}]}} = \sqrt[6]{\frac{0.2}{10^{35.1} * 1.82 \times 10^{-18}}} = 9.78 \times 10^{-4}$$

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

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \therefore [NH_4^+] = \frac{K_b[NH_3]}{[OH^-]} = \frac{10^{-4.75} * 9.78 \times 10^{-4}}{10^{-6.5}} = 5.50 \times 10^{-2}$$

(se ha reducido considerablemente)

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

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