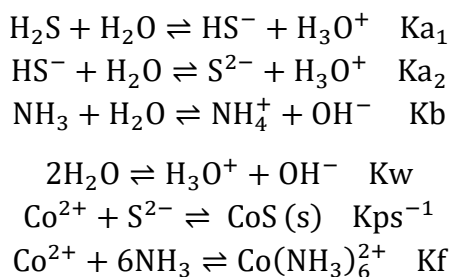


Calcular los moles de NH_4Cl que hay que añadir a 1 litro de disolución de Co^{2+} 0,20 M para que éste no precipite al saturarla con H_2S (la concentración de H_2S permanece constante e igual a 0,1 M) a pH 6,5 y a pH 7,5.

$$\begin{aligned} \text{pKb}(\text{NH}_3) &= 4.75 \\ \text{Ka}_1(\text{H}_2\text{S}) &= 1.1 \cdot 10^{-7} \quad \text{Ka}_2(\text{H}_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-14} \\ \text{Kps}(\text{CoS}) &= 2.0 \cdot 10^{-25} \\ \text{Kf}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) &= 10^{35.1} \end{aligned}$$

Los equilibrios que intervienen son:



No se puede hacer balance de cargas porque no sabemos cómo se mantiene constante el pH ni cual es la sal de cobalto.

Podemos aplicar los siguientes balances de masas:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] &= 0.1 \text{ M} \\ [\text{Co}^{2+}] + "[\text{CoS}]" + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] &= 0.20 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 6 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] &= C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) \end{aligned}$$

Donde "[CoS]" = $n(\text{CoS})/V$, es una pseudoconcentración, ya que está precipitado. Este factor **no** aparece como sumando en el primer término porque el enunciado indica que la concentración de sulfuro de hidrógeno es constante, por lo tanto, no se consume con la precipitación de CoS. Esto se puede hacer, por ejemplo, haciendo pasar una corriente de gas a través de la disolución. El último valor, $C_0(\text{NH}_4\text{Cl})$, es la incógnita principal.

Además, el enunciado nos dice que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6.5} \text{ M}$ y que "[CoS]" = 0 M (buscamos la concentración a la que no hay precipitado).

Usando el valor del pH calcularemos la concentración de iones sulfuro. Por un lado, haremos la aproximación de que $[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$, y quitaremos $[\text{S}^{2-}]$ del balance, que quedaría como $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] = 0.1 \text{ M}$. Por otro lado, de la fórmula de Ka_1 :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{Ka}_1} = \frac{10^{-6.5}}{1.1 \cdot 10^{-7}} [\text{HS}^-] \\ 0.1 &= \frac{10^{-6.5}}{1.1 \cdot 10^{-7}} [\text{HS}^-] + [\text{HS}^-] = 3.87 [\text{HS}^-] \\ [\text{HS}^-] &= \frac{0.1}{3.87} = 0.0258 \text{ M} \end{aligned}$$

Utilizamos este dato en Ka2:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [HS^-]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14} \cdot 0.0258}{10^{-6.5}} = 8.16 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Se verifica, por lo tanto, la aproximación anterior.

Utilizamos este dato para calcular $[Co^{2+}]$ a partir del producto de solubilidad:

$$[Co^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{2.0 \cdot 10^{-25}}{8.16 \cdot 10^{-10}} = 2.45 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

Visto este resultado, parece que es algo que podríamos haber aproximado desde el principio, que casi todo el cobalto debe estar en forma de complejo para que se cumpla lo que pide el enunciado. Aunque no se necesita este valor para calcular el paso siguiente, sí será necesario más adelante:

$$[Co(NH_3)_6^{2+}] = 0.20 - 2.45 \cdot 10^{-16} - 0 = 0.20 \text{ M}$$

Para calcular la concentración de $[NH_3]$ en equilibrio sí necesitaremos la concentración de cationes cobalto, con esta podemos calcular $[NH_4^+]$:

$$10^{35.1} = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}][NH_3]^6}$$

$$[NH_3] = \sqrt[6]{\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}] \cdot 10^{35.1}}} = \sqrt[6]{\frac{0.20}{2.45 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{35.1}}} = 4.32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[NH_4^+] = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{\frac{K_w}{K_b}} = \frac{4.32 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-6.5}}{5.62 \cdot 10^{-10}} = 0.243 \text{ M}$$

Usamos estos datos para calcular la concentración inicial de cloruro de amonio:

$$C_0(NH_4Cl) = [NH_3] + [NH_4^+] + 6 \cdot [Co(NH_3)_6^{2+}] = 4.32 \cdot 10^{-4} + 0.243 \text{ M} + 6 \cdot 0.20$$

$$C_0(NH_4Cl) = 1.44 \text{ M}$$