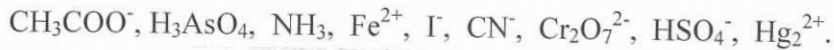


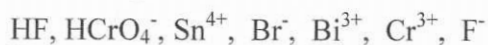
TEMA 17 FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- 1 Las siguientes sustancias son dadores, aceptores o partículas intercambiadas en los equilibrios de formación de complejos o ácido base o en ambos. Indica las características de cada una de ellas:

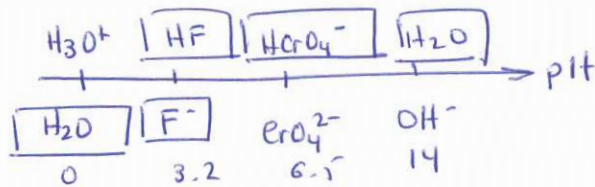


CH_3COO^- : base, partícula en equilibrios de complejos (ligando)
 H_3AsO_4 : ácido
 NH_3 : base, partícula en equilibrios de complejos (ligando)
 Fe^{2+} : Aceptor en equilibrios de complejos.
 I^- : partícula en equilibrios de complejos.
 CN^- : base, partícula en equilibrios de complejos (ligando)
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: base
 HSO_4^- : ácido
 Hg_2^{2+} : Aceptor en equilibrios de complejos

- 2 Las siguientes sustancias pueden ser dadoras, aceptoras o partículas intercambiadas en los equilibrios ácido base o formación de complejos o en ambos. Indica las posibles reacciones que se puedan producir entre ellas, dibujando los diagramas de reaccionabilidad correspondientes e indicando como actúa cada sustancia. En caso necesario considera que la concentración de la sustancia es 0,01M.

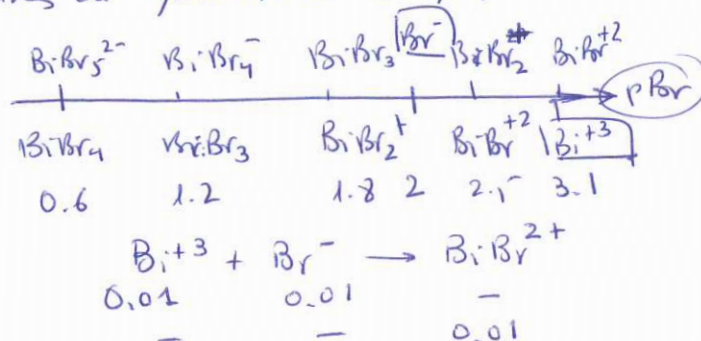


- 1.- Reacción ácido-base. Pueden actuar como ácidos: HF , HCrO_4^- , H_2O y como bases H_2O , F^- .

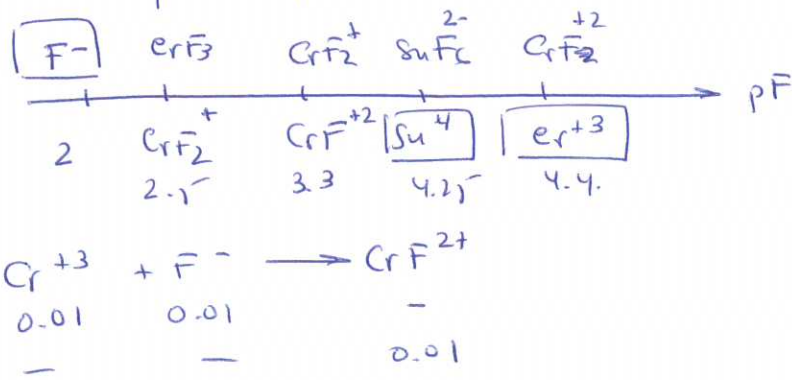


Equilibrio triprotico
 ↓
 No se producen reacciones en una extensión significativa.

Reacciones de formación de complejos

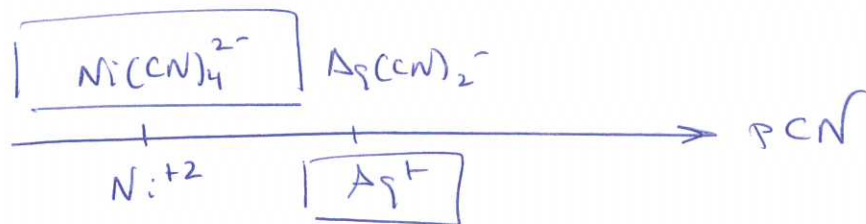


Si nos fijamos en los equilibrios en los que puede participar el Su^{+4} y el Cr^{+3} como aceptores, el F^{-} puede actuar como donador (partícula).



3 Indica si la mezcla $Ni(CN)_4^{2-}/Ag^{+}$ es compatible

$$30.2/4 = 7.55; \quad 20.5/2 = 10.25$$



Sistema no compatible.

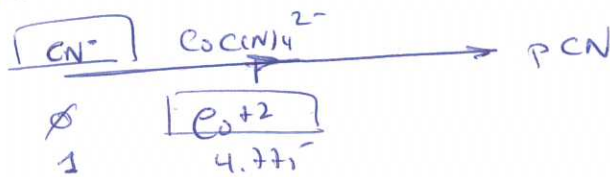


4. Calcula el pCN^- y el pCo^{2+} en los siguientes casos:

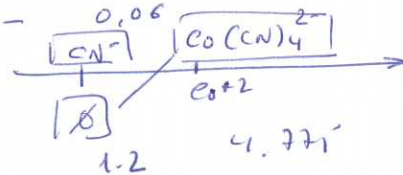
- a) Se mezclan 100 mL de una disolución 0,02 M en $Co(NO_3)_2$ con 100 mL de una disolución 0,2 M en KCN.
- b) Se mezclan 100 mL de una disolución 0,2 M en $Co(NO_3)_2$ con 100 mL de una disolución 0,02 M en KCN.
- c) Se mezclan 100 mL de una disolución 0,02 M en $Co(NO_3)_2$ con 100 mL de una disolución 0,08 M en KCN.
- d) 100 mL de una disolución 0,01 M en $Co(CN)_4^{2-}$

Concentraciones que se produce la disolución a la unidad.
 Por lo tanto, las concentraciones son:
 $0,01 M Co^{+2}$ $0,1 M CN^-$

a) $19-1 / 4 = 4,775$

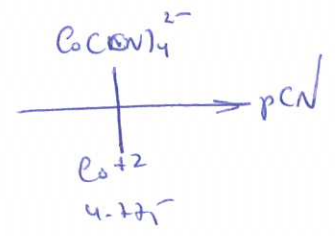
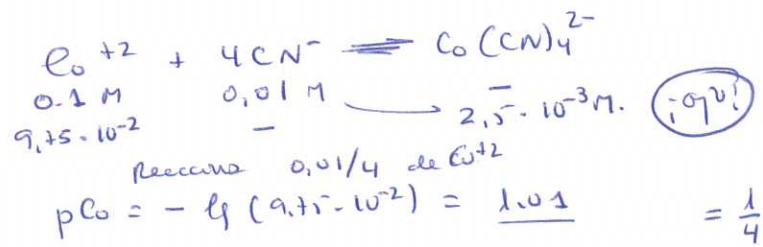
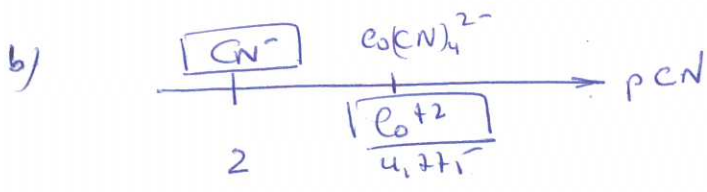


queda CN^- libre
 $[CN^-] = 0,06$
 $pCN = 1,2$

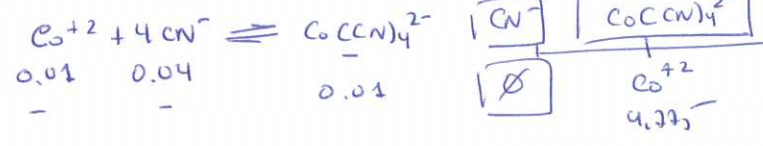
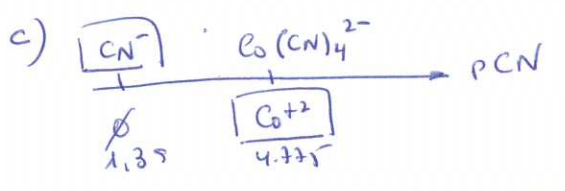


$$p_{Co(CN)_4^{2-}} = 10^{19,1} = \frac{0,01}{[Co^{+2}](6,06)^4}$$

$pCo = 16,2$

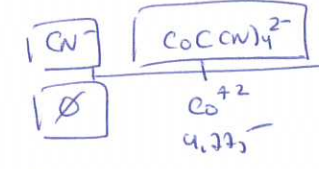


$$pL = \frac{1}{n} (\sum \lg K' + \Delta p(\text{f.c.})) = \frac{1}{4} (19,1 + 2,6 - 1,01) = 5,2$$

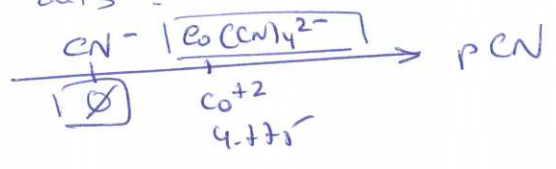


Disolución de un dador débil $PCN = 4,1 \rightarrow [CN^-] = 10^{-4,1} M = 8 \cdot 10^{-5} M$

$$[Co] = \frac{1}{4} [8 \cdot 10^{-5}] = 2 \cdot 10^{-5} M \rightarrow pCo = 4,7$$



d) Igual que c) - Disolución de un dador débil.

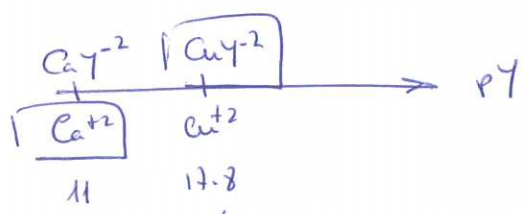
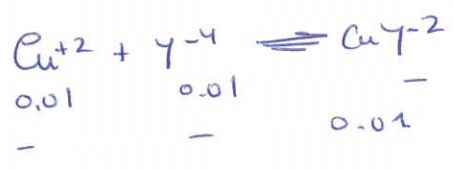
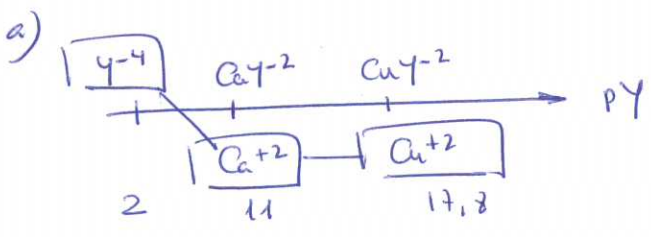


$$pCN = \frac{1}{5} (19,1 - \lg 0,04) = 4,1$$

$$pCo = 4,7$$

5 Calcula el pL y el pM de las siguientes disoluciones

- a) Disolución que contiene 0,01M de Y^{4-} , 0,01M de Ca^{2+} y 0,01M de Cu^{2+} .
- b) Disolución que contiene 0,001M de Co^{2+} y 0,004M de NH_3 .



$$pL = \frac{1}{n} (\sum \lg K' + \Delta p(\text{f.c.}))$$

$$pY^{4-} = \frac{1}{2} (11 + 17,8 + 2 - 2) = 14,4$$

$$10^{-17,7} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{+2}][Y^{4-}]}$$

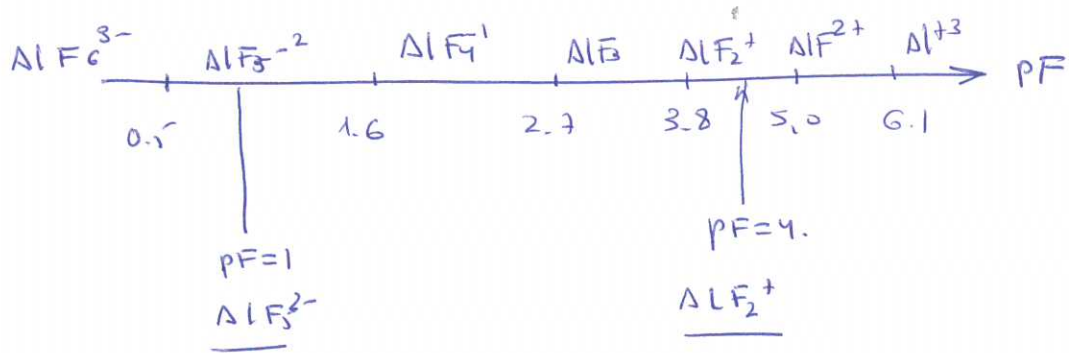
$$= \frac{0,01}{[Cu^{+2}] 10^{-14,4}} \Rightarrow$$

$$[Cu^{+2}] = 10^{-5,4}$$

$$pCu = 5,4$$

b) En sistema está en equilibrio ferrocianuro $\rightarrow pNH_3 = 2,4 // pCo = 3$

6 Indica las especies que predominarán en las siguientes condiciones:
Al(III) a $pF=4$ y a $pF=1$

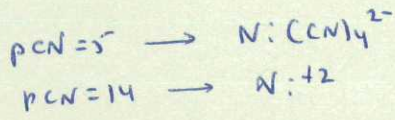
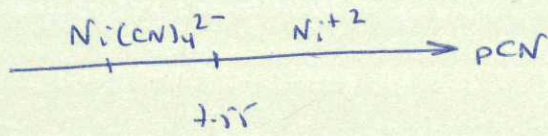


7 Indica que especies predominarán a los valores de pX que se indican:

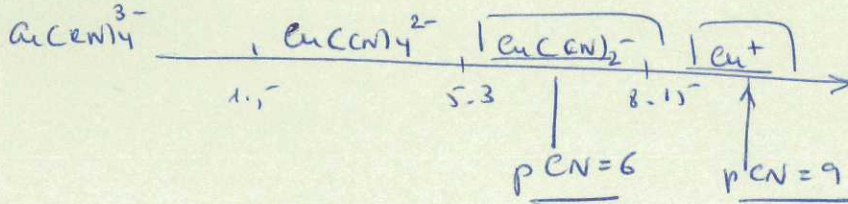
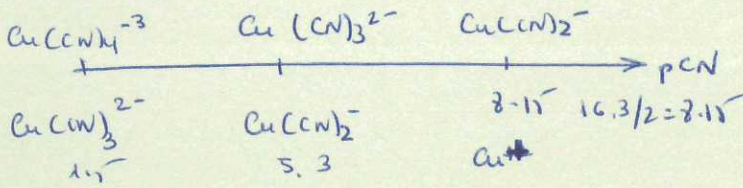
a) Ni(II)/CN a pCN=5 y 14

b) Cu(I)/CN a pCN=6 y 9

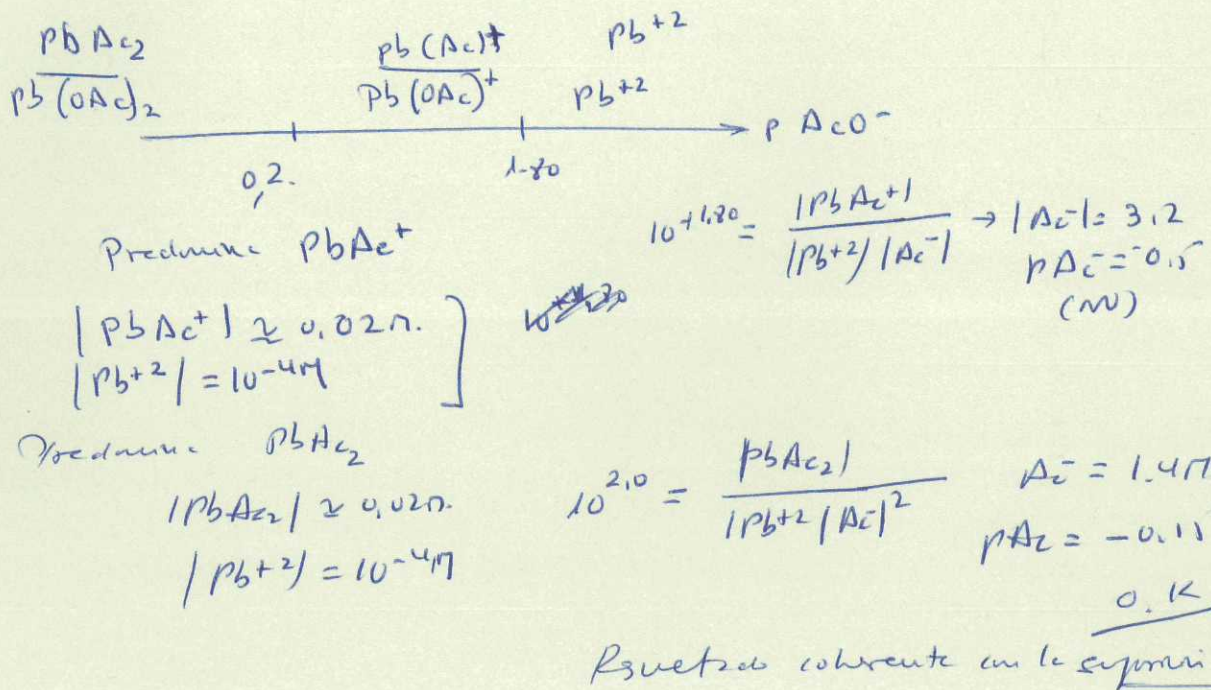
a) $30.2/4 = 7.55$



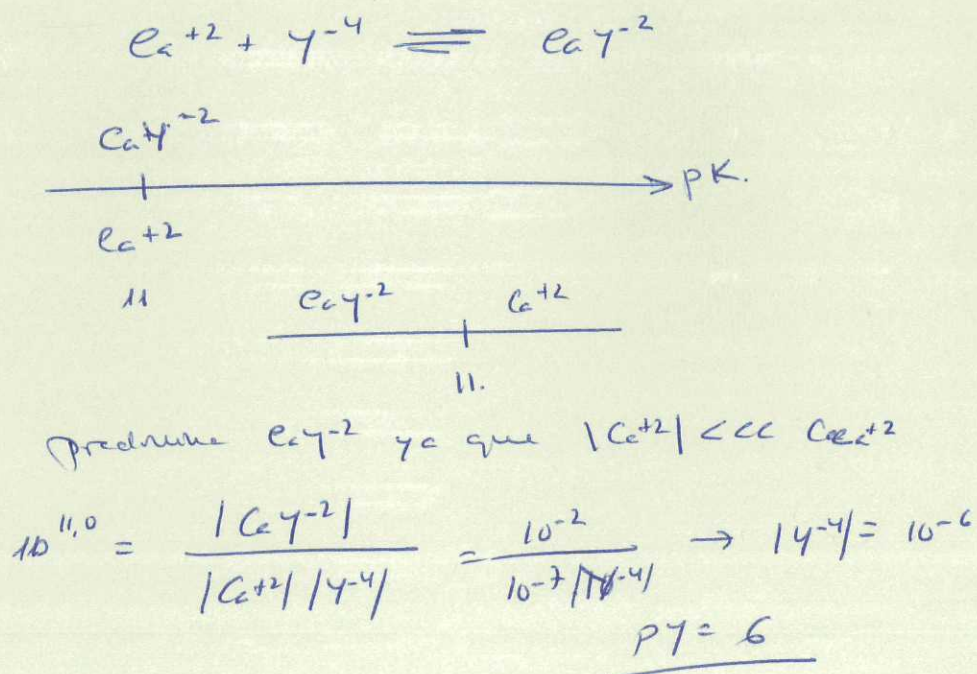
b) $16.3/2 = 8.15$



8 El pigmento blanco llamado "blanco de plomo" o albayalde, se producía artesanalmente sumergiendo una placa de plomo en ácido acético. Luego el producto obtenido se separaba y se aplicaba a la producción de pinturas, desechándose el líquido. En la actualidad todos los pigmentos basados en plomo están prohibidos por la legislación nacional e internacional, dada la gran toxicidad del plomo, sobre todo la especie Pb^{2+} , que se encuentra en el líquido desechado. Imagina una disolución inicial que contiene plomo $0,02M$ ($C_{Pb}=0,02M$), calcula el pCH_3COO^- que habrá para que la disolución tenga un $pPb=4$.

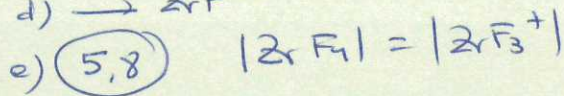
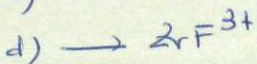
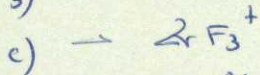
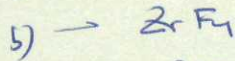
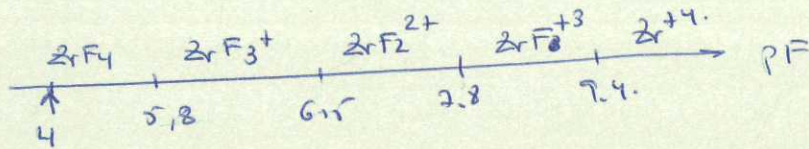


9 Calcula el pEDTA de una disolución que inicialmente contiene $Ca^{2+} 10^{-2}M$, para que $[Ca^{2+}] = 10^{-7}M$.



10 Se dispone de una disolución 0,1M de Zr (IV) y se añade NaF.

a) ¿qué complejo predominará cuando en la disolución la concentración de F⁻ libre sea 10⁻² M.?



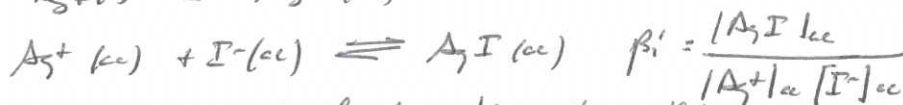
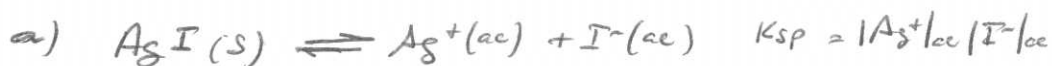
11 Calcula la solubilidad molecular de las siguientes especies:

a) AgI

b) ThF₄

c) Zn(CN)₂

d) UF₄



$K_s = K = \text{solubilidad molecular} = K_{sp} \cdot \beta_1' = 10^{-16} \cdot 10^{6,6} = 10^{-9,5} = 3,2 \cdot 10^{-10} M$

b) ThF₄

$\lg \beta_4' = 7,8 + 6,0 + 5,0 + 3,2 = 22$

$K_4 = K = K_{sp} \cdot \beta_4' = 10^{-28,3} \cdot 10^{22} = 10^{-6,3} = 5,0 \cdot 10^{-7} M$

c) Zn(CN)₂

$\lg \beta_2' = 5,3 + 6,4 = 11,7$

$K_2 = K = 10^{-11,59} \cdot 10^{11,7} = 10^{-3,89} = 1,3 \cdot 10^{-4} M$

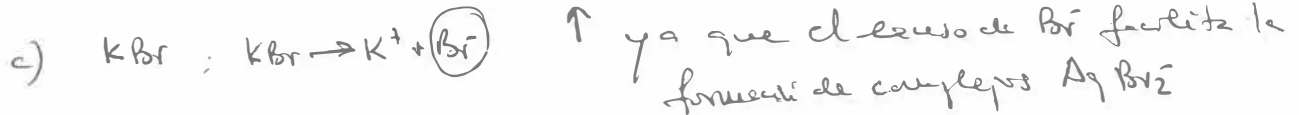
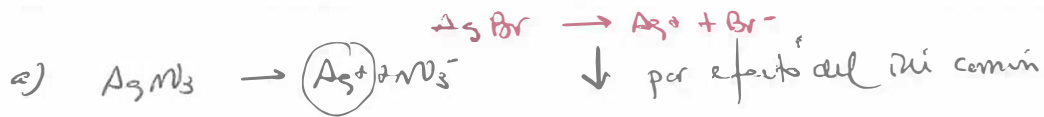
d) UF₄

$\lg K_1' = 9,0$ $\lg K_2' = 6,7$ $\lg K_3' = 5,5$

No se ha determinado K₄', por lo que no se puede calcular la solubilidad molecular

12 Indica si la solubilidad del AgBr disminuirá o aumentará significativamente al adicionar las siguientes especies:

- a) AgNO₃ b) Ag₂S c) KBr d) Al(NO₃)₃ e) Bi(NO₃)₃



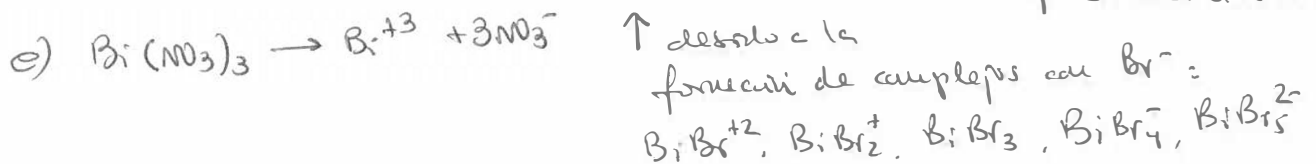
↓
↑ PORSALINIDAD

↓
↑ FUERZA IÓNICA

↓
↓ INTERACCIONES

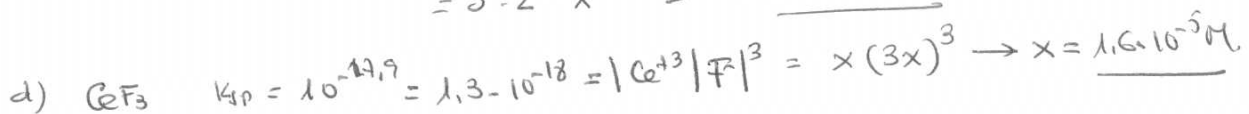
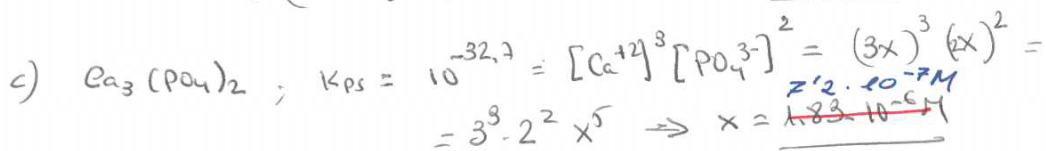
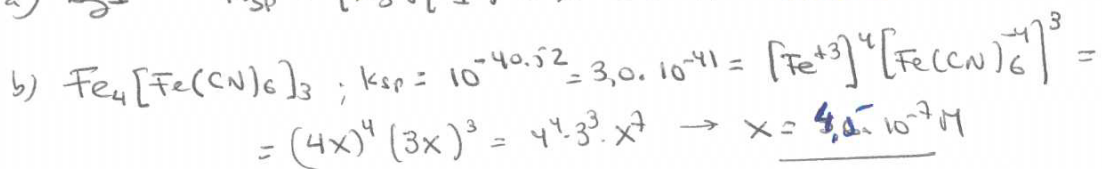
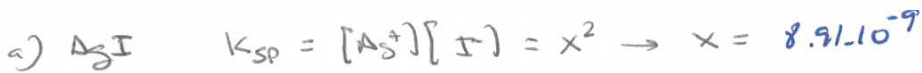
↓

↑ solubilidad.



13 Ordena por orden decreciente de solubilidad los siguientes precipitados:

- a) AgI b) Fe₄[Fe(CN)₆]₃ c) Ca₃(PO₄)₂ d) CeF₃



14 Calcula las concentraciones que quedan en disolución de las especies que se indican en los siguientes casos:

a) Se adicionan en 1 litro de agua, 0,1306 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($M_m=261,3$) y 1,0390 g de Na_3AsO_4 ($M_m=207,9$). Determina las concentraciones de AsO_4^{3-} y Ba^{2+} .

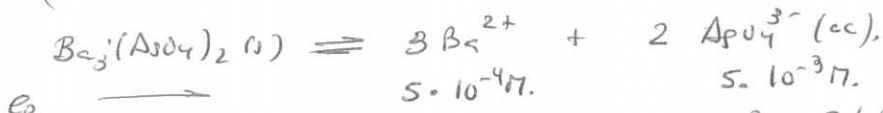
b) Se mezclan 50 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ y 100 mL de una disolución 0,001M de Ag_2SO_4 , completándose el volumen hasta 1 litro con agua. Determina las concentraciones de Ba^{2+} , SO_4^{2-} , BrO_3^- y Ag^+ .

a) $C_{\text{Ba}^{2+}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$C_{\text{AsO}_4^{3-}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

¿precipita el $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$?

$$(5 \cdot 10^{-4})^3 (5 \cdot 10^{-3})^2 = 5 \cdot 10^{-18} \gg 10^{-30} \quad \underline{\text{Si!}}$$



es \longrightarrow

$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$5 \cdot 10^{-3} - \frac{2}{3}(5 \cdot 10^{-4}) = 4,7 \times 10^{-3} \text{ M}$

es \longrightarrow

$$K_{ps} = 7,5 \cdot 10^{-30} = [\text{AsO}_4^{3-}]^2 [\text{Ba}^{2+}]^3 = (4,7 \cdot 10^{-3})^2 [\text{Ba}^{2+}]^3$$

$[\text{Ba}^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-16} \text{ M}$

$[\text{Ba}^{2+}] \ll [\text{Ba}^{2+}]_0$ (suposición válida)

b) Atención a la dilución de las disoluciones, las concentraciones resultantes son:

$$[Ba^{+2}] = 0,005 M$$

$$[BrO_3^-] = 0,01 M$$

$$[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-4} M$$

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-4} M$$



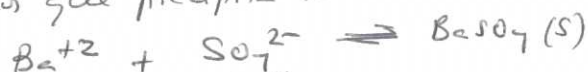
$$2 \cdot 10^{-4} M \quad 10^{-2} M$$

¿precipita $AgBrO_3$?

$$2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-6} \ll 5 \cdot 10^{-5} \quad (\text{NO PRECIPITA})$$

$$[Ba^{+2}] [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-7} > 10^{-10} \downarrow BaSO_4$$

Suponemos que precipita todo



$$5 \cdot 10^{-3} M \quad 10^{-4} M$$

$$4,9 \cdot 10^{-3} M$$

$$10^{-10} = [Ba^{+2}] [SO_4^{2-}] = 4,9 \cdot 10^{-3} [SO_4^{2-}]$$

$$[SO_4^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-8} M$$

$$[Ag^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$$

$$[BrO_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ba^{+2}] = 4,9 \cdot 10^{-3} M$$

15 Se dispone de una disolución de $Sr(NO_3)_2$ 0,0001M, indica el número de moles que se tiene que añadir por cada litro de disolución de Na_3PO_4 , en cada caso, para que el catión:

a) empiece a precipitar

b) precipite en un 10%

c) precipite en un 99.9%

(Expresarlos como PO_4^{3-})

a) Empiece a ↓



$$K_{sp} = 1,6 \cdot 10^{-28} = (10^{-4})^3 [PO_4^{3-}]^2 \rightarrow [PO_4^{3-}] = \underline{1,3 \cdot 10^{-8} M}$$

b) precipite en un 10%



$$\underline{9 \cdot 10^{-5} M}$$

$$10^{-4} (0,9) = \underline{9 \cdot 10^{-5} Sr^{+2}} \text{ en disolución}$$

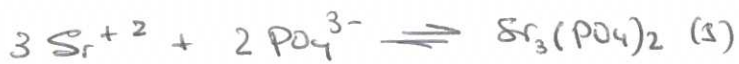
$$K_{sp} = 1,6 \cdot 10^{-28} = (9 \cdot 10^{-5}) (PO_4^{3-})^2 \rightarrow PO_4^{3-} = \underline{1,5 \cdot 10^{-8} M}$$

Por cada litro de disolución han precipitado $\frac{1}{3} [10/100 \cdot 10^{-4}]$ moles de $Sr_3(PO_4)_2$ que corresponden a $[PO_4^{3-}] = \frac{2}{3} \frac{10}{100} (10^{-4})$

por lo que hay que añadir

$$[PO_4^{3-}] = 1,5 \cdot 10^{-8} M + \frac{2}{3} 10^{-5} M = \underline{6,7 \cdot 10^{-7} M}$$

c) Precipite en un 99,9% (expresado como PO_4^{3-})



$$10^{-7}$$

$10^{-4} \cdot 10^{-3} = 10^{-7} \text{M}$ Sr^{+2} en disolución

$$(10^{-7})^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1,6 \cdot 10^{-28} \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \underline{4,0 \cdot 10^{-4} \text{M}}$$

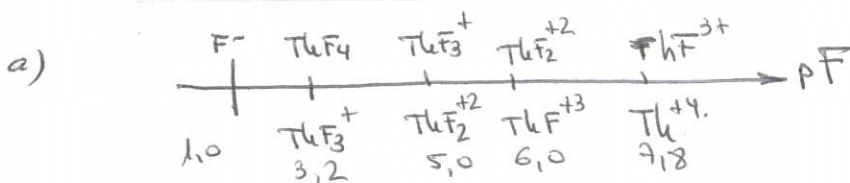
Por cada litro de disolución han precipitado $\frac{1}{3} (99,9/100) \cdot 10^{-4}$ moles de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ correspondientes a $\frac{2}{3} (99,9/100 \cdot 10^{-4})$ $6,67 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{M} + 6,67 \cdot 10^{-5} \text{M} = \underline{4,67 \cdot 10^{-4} \text{M}}$$

16 a) Sobre una disolución 0,01M $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ se adiciona fluoruro de sodio hasta que la concentración de fluoruro es 0,1 M. Calcula la concentración de ThF^{3+} de la disolución.

b) Sobre la misma disolución de Th^{4+} inicial se adiciona fluoruro hasta que su $\text{p}[\text{F}^-] = 10$, Calcula la concentración total de torio en disolución.

c) ¿Para que valor de $\text{p}[\text{F}^-]$ la concentración total de Th(IV) en disolución es 10^{-5}M



Todos el Th está como ThF₄ por el diagrama de especiación de Th.

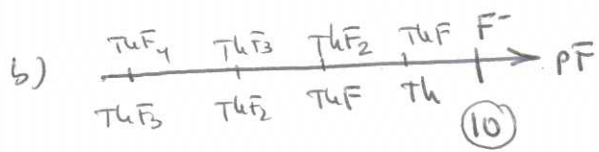
$$\frac{1}{2} \beta_4 = 22$$

$$\beta_4 \cdot K_{ps} = 10^{22} \cdot 10^{-28,3} = 10^{-6,3} \ll 0,01$$

$$(\text{Th}^{+4}) (0,1)^4 = 10^{-28,3}$$

$$\text{Th}^{+4} = 10^{-24,3} = 5 \cdot 10^{-25} \text{M}$$

$$K_1 = 10^{7,8} = \frac{|\text{ThF}_3^+|}{|\text{Th}^{+4}| |\text{F}^-|} \Rightarrow |\text{ThF}_3^+| = 3,2 \cdot 10^{-18} \text{M}$$



$$|T_u^{+4}| |F|^{-4} = 10^{-2} (10^{-10})^4 \ll 10^{-28,3} = K_s$$

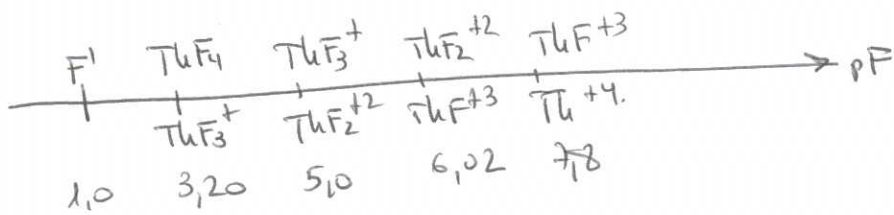
No hay precipitados

$$C_{T_u} = 10^{-2} M$$

c) $p=2$ qué valor de pF . $C_{T_u}(10) = 10^{-5} M$.

Es posible ya que $10^{-5} M \gg 10^{-6,3} M$.

$$10^{-5} = |T_u^{+4}| + |T_u F^{3+}| + |T_u F_2^{2+}| + |T_u F_3^+| + |T_u F_4|$$



Vamos a hacer distintos supuestos

• Predomina T_u^{+4}

$$10^{-5} [F^-] = 10^{-28,3}$$

$$[F^-] = 10^{-5,8} \rightarrow pF = 5,8 \quad (\text{NO es coherente})$$

• Predomina $T_u F^{3+}$

$$K_1' = 10^{7,8} = \frac{|T_u F^{3+}|}{|T_u^{+4}| |F^-|} = \frac{10^{-5}}{\frac{10^{-28,3}}{10^{-14}} \cdot |F^-|} = 10^{23,3} \frac{|F^-|^3}{|F^-|} \rightarrow pF = 5,2 \quad (\text{NO es coherente})$$

• Predomina $T_u F_2^{2+}$

$$\beta_2' = 10^{13,8} = \frac{|T_u F_2^{2+}|}{|T_u^{+4}| |F^-|^2} = \frac{10^{-5}}{\frac{10^{-28,3}}{10^{-14}} \cdot |F^-|^2} \rightarrow pF = 4,8 \quad (\text{NO es coherente})$$

• Predomina $T_u F_4$

$$|T_u F_4(cc)| = K_s \beta_1' = 10^{-28,3} \cdot 10^{22} = 10^{-6,3} = 5,0 \cdot 10^{-7} M$$

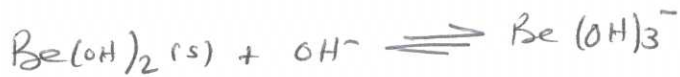
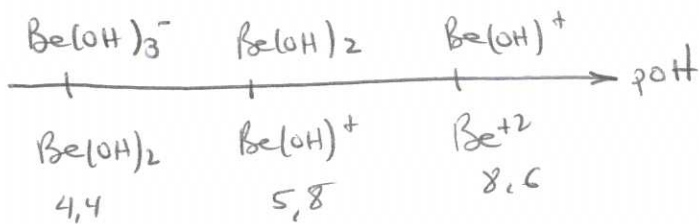
NO puede ser predominante
ya que $\gg 10^{-5} M$.

- precipitación TuF_3^+

$$\beta_3' = 10^{18,8} = \frac{|TuF_3^+|}{|Tu^{+4}| |F^-|^3} = \frac{10^{-5}}{\frac{10^{-28,3}}{|F^-|^4} \cdot |F^-|} \rightarrow PF = 4,5$$

coherente con la
Atzen manual.

17 En concentración 1 M, ¿es anfótero el Be(II) respecto del pH?



$$\beta_3' = \frac{|Be(OH)_3^-|}{|Be^{+2}| |OH^-|^3} \quad ; \quad |Be(OH)_3^-| = \beta_3' |Be^{+2}| |OH^-|^3 = \beta_3' \cdot K_{ps} |OH^-|$$

Si se disuelve todo el sólido
 $|Be(OH)_3^-| = 1M.$

$$1 = 10^{-2,2} |OH^-|$$

$$|OH^-| = \frac{1}{10^{-2,2}} = 158M$$

IMPOSIBLE

18 Ante un vertido tóxico de $Pb(II)$, en concentración estimada de $0,001M$, un ingeniero decide eliminarlo mediante la precipitación de su hidróxido añadiendo sosa cáustica ($NaOH$). El químico de su compañía le aconseja no hacerlo, porque, según él, por ese método no se consigue eliminar ni el 90% del Pb presente.

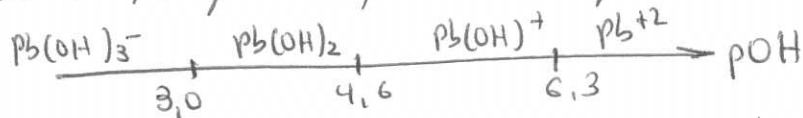
- a) Demuestra que el químico tiene razón y calcula el porcentaje máximo de Pb que se puede precipitar, sabiendo que la precipitación máxima tiene lugar en el punto intermedio de la zona de predominio de la especie sólida.
- b) Enfadado por el resultado, el ingeniero decide añadir más $NaOH$ hasta subir el pH de la disolución a 14. Explícale por qué a ese pH no hay precipitación alguna y calcula la concentración de la especie Pb^{2+} a ese pH .

Para resolverlo, hay que conocer cuál es la máxima precipitación.

En primer lugar, averiguemos si se puede producir la precipitación a esa concentración de $Pb(II)$. La solubilidad molecular de $Pb(OH)_2$ es

$$K_s = \beta_2' \cdot K_{ps} = K_1' \cdot K_2' \cdot K_{ps} = 10^{6,3} \cdot 10^{4,6} \cdot 10^{-14,4} = 10^{-3,5}$$

Cuando la concentración molar es ($5 \cdot 10^{-2} M$) es mayor que la solubilidad molecular, se puede producir la precipitación a esa concentración.



El inicio de la precipitación se produce cuando $[OH^-]$ es 6,2/2

INICIO de precipitación \rightarrow predomina Pb^{2+}

$$[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} M.$$

En estas condiciones se cumple el producto de solubilidad.

$$[Pb^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-14.4}$$

$$5 \cdot 10^{-2} \cdot [OH^-]^2 = 10^{-14.4}$$

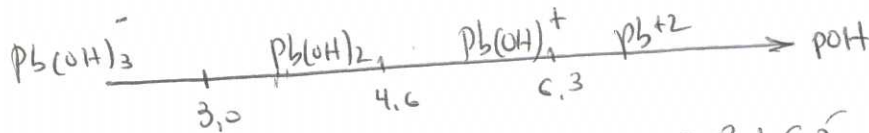
$$[OH^-] = 2.8 \cdot 10^{-7} M. \rightarrow pOH = 6.5 \quad (\text{coherente, con la suposición}).$$

FIN DE la redisolución predomina $|Pb(OH)_3^-|$

$$[Pb(OH)_3^-] = 5 \cdot 10^{-2} M.$$

$$\beta_3 = K_1' \cdot K_2' \cdot K_3' = 10^{3.0+4.6+6.3} = \frac{|Pb(OH)_3^-|}{[Pb^{2+}][OH^-]^3} = \frac{|Pb(OH)_3^-|}{K_{ps}[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 0.2 M \rightarrow pOH = 0.8$$



PUNTO de MÁXIMA PRECIPITACIÓN : $\frac{0.8 + 6.5}{2} = 3.65$

Si consideramos que todo el Pb^{2+} está en $Pb(OH)_2$ (cu) la precipitada

$$5 \cdot 10^{-2} \rightarrow 10^{-3.1}$$

$$\frac{5 \cdot 10^{-2}}{100} \rightarrow x$$

$$x = \frac{10^{-3.1} \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-2}} \cdot 100$$

$$\frac{5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3.1}}{100} \rightarrow x \quad \left. \vphantom{\frac{5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3.1}}{100}} \right\} 99.7\%$$

b) $\Delta pH = 14$. $pOH = 0 \rightarrow$ presencia $Pb(OH)_3^-$

$$K_3' = 10^{3.7+4.1+6.2} = 10^{14} = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{2+}][OH^-]^3} = \frac{10^{-3}}{[Pb^{2+}] \cdot 1^3}$$

$$[Pb^{2+}] = 10^{-17} M.$$

En estas condiciones

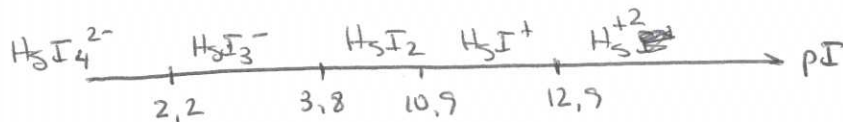
$$[Pb^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-17} \cdot 1^2 = 10^{-17} \ll K_{sp}$$

Por lo tanto, todo el Pb^{2+} es disuelto

19 Dibuja el diagrama de zonas de predominio para el Hg(II) en presencia de I⁻, incluyendo los intervalos de precipitación, para los siguientes casos:

- a) $C_{Hg(II)} = 10^{-6} M$
- b) $C_{Hg(II)} = 10^{-4} M$
- c) $C_{Hg(II)} = 1 M$

a) $C_{Hg(II)} = 10^{-6} M$.



$$[HgI_2(cc)] = \beta_2' \cdot K_1 = 10^{12.9} \cdot 10^{10.9} \cdot 10^{-22} = 6,3 \cdot 10^{-5} M.$$

$[Hg(II)] = 10^{-6} M \rightarrow$ no se alcanza la solubilidad molecular de HgI_2

b) $C_{Hg(II)} = 10^{-4} M$.

$[HgI_2(cc)] = 6,3 \cdot 10^{-5} M$. Solubilidad molecular

$[HgI_2(cc)]$ es el 63% de $Hg(II)$

$$[HgI^+] = 10^{-4} - 6,3 \cdot 10^{-5} M = 3,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2' = \frac{[HgI_2]}{[HgI^+][I^-]} \rightarrow [I^-] = 10^{-10.7}$$

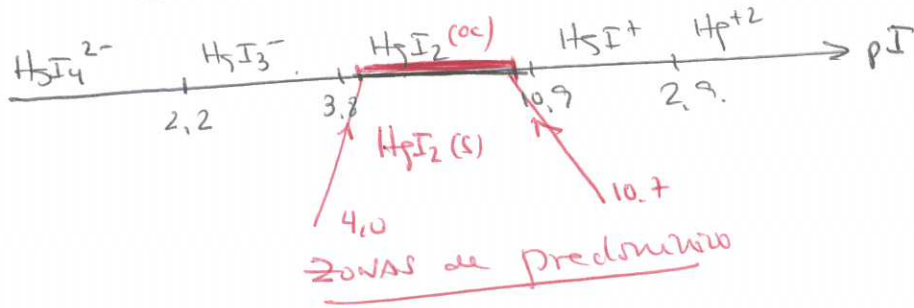
$pI = 10,7$

cuando termine la redox de H_2I_3^-

$$|\text{H}_2\text{I}_3^-| = 10^{-4} - 6,3 \cdot 10^{-5} = 3,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_3' = \frac{|\text{H}_2\text{I}_3^-|}{|\text{H}_2\text{I}_2| |\text{I}^-|} = 10^{3,8}$$

$$I^- = 9,3 \cdot 10^{-5,1} = 10^{-4,0} \rightarrow pI = 4,0$$



c) $C_{\text{HS(III)}} = 4 \text{ M}$.

La cantidad de HS(III) es mayor que la solubilidad molecular ($6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) por lo que las especies predominantes son dioxido de HSI_2 cuando comienza la precipitación y cuando termine la redox.

• predominio HSI^+

$$|\text{HSI}_2(\text{cc})| = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad K_2' = \frac{|\text{HSI}_2|}{|\text{HSI}^+| |\text{I}^-|} \rightarrow pI = 15,1$$

• predominio HS^{2+}

$$K_{ps} = 10^{-28} = |\text{HS}^{2+}| |\text{I}^-|^2 \rightarrow pI = 14,$$

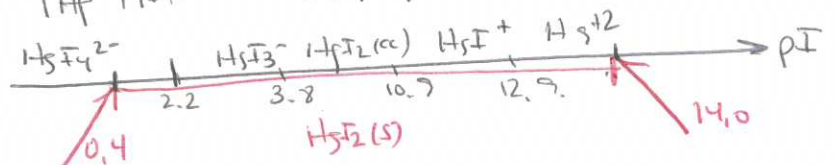
• predominio HSI_3^- al terminar la redox $\rightarrow |\text{HSI}_3^-| = 1 \text{ M}$.

$$K_3' = \frac{|\text{HSI}_3^-|}{|\text{HSI}_2| |\text{I}^-|} \rightarrow pI = 0,4 \text{ (INCORRECTO)}$$

• predominio $|\text{HSI}_4^{2-}|$

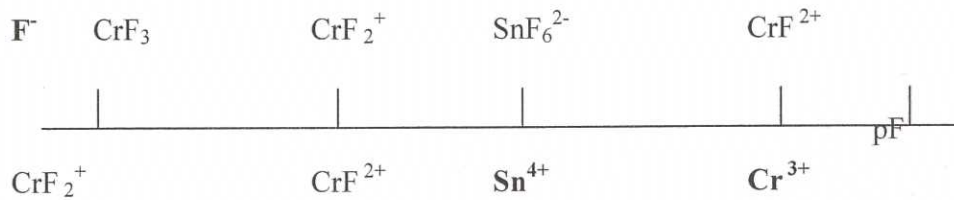
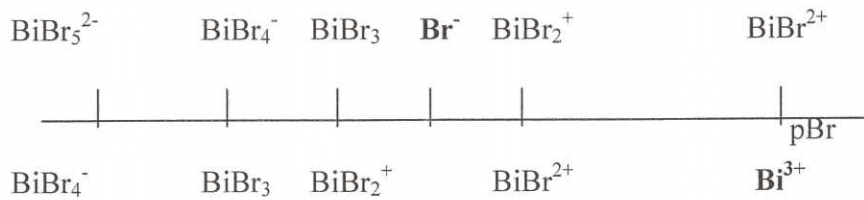
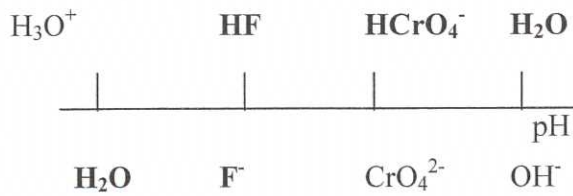
$$\beta_4' = K_1' \cdot K_2' \cdot K_3' \cdot K_4' = \frac{|\text{HSI}_4^{2-}|}{|\text{HS}^{2+}| |\text{I}^-|^4} = \frac{|\text{HSI}_4^{2-}|}{K_5 |\text{I}^-|^2} \Rightarrow pI = 0,4$$

ZONAS de predominio



SOLUCIONES

- 1 Acetato: base y partícula intercambiada en complejos (ligando); H_3AsO_4 : ácido; NH_3 : base y ligando; Fe^{2+} : aceptor en formación de complejos; I^- : ligando; CN^- : base y ligando; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: base; HSO_4^- : ácido; Hg_2^{2+} : aceptor en formación de complejos.
- 2 Las especies presentes están marcadas en "negrita"



3 no lo es.

- 4 a) $p[\text{Co}^{2+}] = 16,22$; $p[\text{CN}^-] = 1,22$
b) $p[\text{Co}^{2+}] = 1,01$; $p[\text{CN}^-] = 5,17$
c) $p[\text{Co}^{2+}] = 4,70$; $p[\text{CN}^-] = 4,10$
d) igual que c)

- 5 a) $p[\text{Y}^{4+}] = 14,4$; $p[\text{Cu}^{2+}] = 5,4$; $p[\text{Ca}^{2+}] = 2$
b) $p[\text{NH}_3] = 2,4$; $p[\text{Co}^{2+}] = 3,0$.

6

AlF_2^+ ($pF=4$) y AlF_5^{2-} ($pF=1$)

- 7 a) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ($p\text{CN}=5$) y Ni^{2+} ($p\text{CN}=14$)
b) $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ($p\text{CN}=6$) y Cu^+ ($p\text{CN}=9$)

8 $p\text{Acetato} = -0,15$

9 10^{-6} M, $p\text{EDTA} = 6$

10 a) ZrF_4 b) ZrF_4 c) ZrF_3^+ d) ZrF_3^{3+} e) $pF = 5,8$

10 a) ZrF_4 b) ZrF_4 c) ZrF_3^+ d) ZrF_3^{3+} e) $pF = 5,8$

11 a) $pK = 9,5$ b) $pK = 6,3$ c) $pK = 3,9$ d) imposible

12 a) disminuirá b) no se modificará c,d y e) aumentará

13 $d > b > c > a$

14 a) $p[\text{AsO}_4^{3-}] = 2,33$; $p[\text{Ba}^{2+}] = 15,1$
b) $p[\text{BrO}_3^-] = 2,0$; $p[\text{SO}_4^{2-}] = 7,7$; $p[\text{Ba}^{2+}] = 2,3$; $p[\text{Ag}^+] = 3,7$

15 Concentración de fosfato en disolución en cada caso:

- a) $p[\text{PO}_4^{3-}] = 7,9$
b) $p[\text{PO}_4^{3-}] = 5,17$
c) $p[\text{PO}_4^{3-}] = 3,4$

- 16 a) $p[\text{ThF}^{3+}] = 17,5$
b) $pC_{\text{Th}} = 2$
c) 4,5

17 No

- 18 a) ($p\text{OH} = 3,9$) 58% $\text{Pb}(\text{II})$ precipitado
b) $p[\text{Pb}^{2+}] = 17$