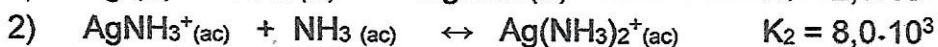
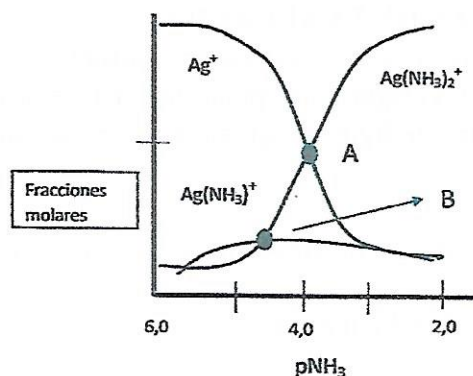


26. El amoníaco es una base que forma complejos que forma complejos ácido-base con una gran cantidad de iones de metales de transición. En el caso, del ion Ag^+ , los equilibrios son:



- a) Calcule el valor de las concentraciones de $\text{AgNH}_3^+(\text{ac})$, $\text{Ag}^+(\text{ac})$ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$ en una disolución acuosa que inicialmente solo contiene AgNH_3^+ en concentración 0,1 M. (0,60 puntos)

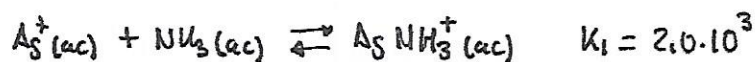


- b) La figura representa la distribución de fracciones molares en función de la concentración de NH_3 , para las especies $\text{Ag}^+(\text{ac})$, $\text{AgNH}_3^+(\text{ac})$ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$. A partir de la información contenida en la figura, calcule los valores de la $[\text{NH}_3]$ en los dos puntos representados.
 $\text{pNH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$ (0,65 puntos)

Asturias. 2018.1.

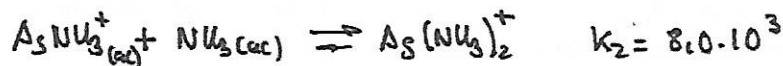
$$[\text{AgNH}_3^+]_0 = 0,1$$

a) En el equilibrio 1)



$t=0$	0	0	0,1
equil.	x	x	0,1-x

En el equilibrio 2)



$t=0$	0,1-x	x	0
equil.	0,1-x-y	x-y	y

La expresión de la primera constante es: $K_1 = \frac{0,1-x}{x^2}$

$$K_1 x^2 = 0,1 - x; \quad K_1 x^2 + x - 0,1 = 0$$

Sustituyendo el valor de K_1 : $2,0 \cdot 10^3 x^2 + x - 0,1 = 0$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8 \cdot 10^3 \cdot 0,1}}{4 \cdot 10^3} = \frac{-1 \pm \sqrt{801}}{4 \cdot 10^3} = \frac{-1 \pm 28,30}{4 \cdot 10^3} = \frac{27,30}{4 \cdot 10^3} = 6,825 \cdot 10^{-3}$$

(26) (Continuación)

Despreciamos la solución negativa porque significaría que la concentración de AsNH_3^+ aumentaría en vez de disminuir y eso no es posible porque inicialmente sólo se tiene AsNH_3^+

De la expresión de la segunda constante obtenemos y:

$$K_2 = \frac{y}{(0,1-x-y)(x-y)}; \quad 8 \cdot 10^3 = \frac{y}{(0,1-6,825 \cdot 10^{-3}-y)(6,825 \cdot 10^{-3}-y)}$$

$$8 \cdot 10^3 = \frac{y}{(0,0932-y)(6,825 \cdot 10^{-3}-y)} = \frac{y}{6,361 \cdot 10^{-4} - 0,0932y - 6,825 \cdot 10^{-3}y + y^2}$$

$$8 \cdot 10^3 = \frac{y}{6,361 \cdot 10^{-4} - 0,1y + y^2} \quad 5,089 - 800y + 8000y^2 = y$$

$$8000y^2 - 801y + 5,093 = 0 \quad y = \frac{801 \pm \sqrt{641601 - 162976}}{16000} = \frac{801 \pm 691,827}{16000} = \begin{matrix} 0,0933 \\ 6,823 \cdot 10^{-3} \end{matrix}$$

la solución positiva no es posible porque eso implicaría que desaparece más NH_3 del que había inicialmente procedente del equilibrio 1)

Las concentraciones de las distintas especies son:

$$[\text{AsNH}_3^+] = 0,1 - x - y = 0,1 - 6,825 \cdot 10^{-3} - 6,823 \cdot 10^{-3} = 8,635 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{As}^+] = 6,825 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{As}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,823 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Si hacemos un balance de materia a la As^+

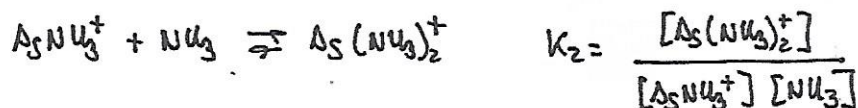
$$[\text{As}^+]_{\text{inicial}} = [\text{AsNH}_3^+] + [\text{As}^+] + [\text{As}(\text{NH}_3)_2^+] = 8,635 \cdot 10^{-2} + 6,825 \cdot 10^{-3} + 6,823 \cdot 10^{-3}$$

$$0,1 \approx 0,099998 \rightarrow \text{Se cumple.}$$

b) Según la gráfica:

$$\text{En el punto B: } [\text{As}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{AsNH}_3^+]$$

Introduciendo esta expresión en la constante del equilibrio 2) tenemos:

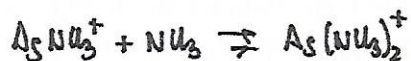
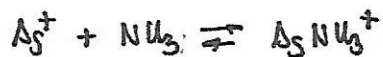


$$\text{Como: } [\text{As}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{AsNH}_3^+] \text{ nos queda: } K_2 = \frac{[\text{AsNH}_3^+]}{[\text{AsNH}_3^+][\text{NH}_3]}$$

(26) (Continuación)

$$K_2 = \frac{1}{[NH_3]} \rightarrow [NH_3] = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{8 \cdot 10^3} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Sumando ahora los equilibrios 1) y 2)



$$K = 2 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^3 = \frac{[As(NH_3)_2^+]}{[As^+][NH_3]^2} = 1,6 \cdot 10^7$$

En la gráfica vemos que en el punto A: $[As(NH_3)_2^+] = [As^+]$ luego

$$K = \frac{[As^+]}{[As^+][NH_3]^2} \rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{1}{K}} = \sqrt{\frac{1}{1,6 \cdot 10^7}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$