

# QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

## PRIMERA PARTE

1.- Se mezclan 40,00 mL de ácido ascórbico ( $H_2A$ ) 0,500 M con 100,00 mL de hidróxido sódico 0,200 M y se enrasa la disolución resultante a 200,00 mL

1) Determine la concentración total "nominal" o analítica de los dos sistemas ácido-base implicados.

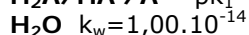
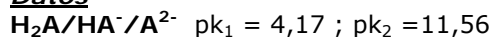
2) ¿Qué reacción química ácido-base tiene lugar al mezclar los reactivos? Calcule su constante de equilibrio.

3) Estime la concentración de las especies químicas mayoritarias en el equilibrio a partir de las cantidades de reactivos mezcladas, ¿cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

4) A partir de lo deducido en 3), ¿cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar, al aplicar a la disolución resultante el procedimiento general sistemático, para determinar la concentración de todas las especies en disolución?

5) Calcule la concentración de  $H_3O^+$  mediante dicho procedimiento sistemático, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

### Datos

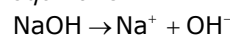


1) Determine la concentración "nominal" o analítica de los sistemas ácido-base implicados.

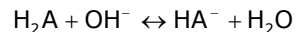
$$\text{Sistema del ácido ascórbico} \quad c_1 = \frac{40,00 * 0,500}{200,00} = 0,1000 \text{ M}$$

$$\text{Sistema del hidróxido sódico} \quad c_2 = \frac{100,00 * 0,200}{200,00} = 0,1000 \text{ M}$$

2) ¿Tiene lugar alguna reacción ácido-base al mezclar los reactivos? Calcule su constante de equilibrio



Al mezclarse  $H_2A$  y  $OH^-$  se produce una reacción entre ambas especies, ya que una es un ácido y la otra una base. Al ser un diácido, la reacción llegará hasta donde permita el reactivo limitante. Al estar en cantidades equimoleculares, la reacción que se produce es:



$$K_r = \frac{|HA^-|}{|H_2A||OH^-|} = \frac{|HA^-|}{|H_2A||OH^-|} * \frac{|H_3O^+|}{|H_3O^+|} = \frac{K_1}{K_w} = \frac{10^{-4,17}}{1,00 \cdot 10^{-14}} = 10^{9,83}$$

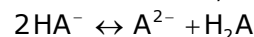
Por tanto, la reacción se produce

3) Estime la concentración de las especies químicas mayoritarias en el equilibrio a partir de las cantidades de reactivos mezcladas, ¿cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

A la vista del valor de la constante de la reacción, la disolución se comportará como una disolución de  $HA^-$  en concentración 0,1000 M, por tanto las especies mayoritarias en la disolución van a ser precisamente  $HA^-$  y  $Na^+$ . El valor de  $|HA^-|$  será inferior a 0,1000 M pero el  $|Na^+|$  será exactamente 0,1000 M

4) A partir de lo deducido en 3), ¿cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar, al aplicar a la disolución resultante el procedimiento general sistemático, para determinar la concentración de todas las especies en disolución?

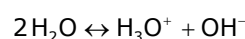
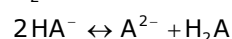
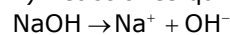
Al ser un anfótero, la reacción más importante que se producirá será



y por tanto, la principal aproximación será  $|A^{2-}| = |H_2A|$

5) Calcule la concentración de  $H_3O^+$  mediante dicho procedimiento sistemático, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

1) Reacciones químicas ajustadas



# QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

2) Especies:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$ ,  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  : Seis especies

3) ecuaciones matemáticas

3.1) Balances de materia

$$c_1 = |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{2-}| = 0,1000 \text{ M}$$

$$c_2 = |\text{Na}^+| = 0,1000 \text{ M}$$

3.2) Constantes de equilibrio

$$k_1 = \frac{|\text{HA}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{A}|}$$

$$k_2 = \frac{|\text{A}^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HA}^-|}$$

$$k_w = |\text{H}_3\text{O}^+| |\text{OH}^-|$$

3.3) Condición de electroneutralidad

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{HA}^-| + 2|\text{A}^{2-}|$$

4) N° de incógnitas = N° de ecuaciones. El sistema es resoluble

5) Resolución exacta

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} - c_2 + \frac{k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + 2k_1 k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} \quad \text{Ecuación de cuarto grado}$$

6) Resolución aproximada

Combinando los balances de materia y la condición de electroneutralidad resulta:

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + c_2 = |\text{OH}^-| + |\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}|$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{2-}| = |\text{OH}^-| + |\text{HA}^-| + 2|\text{A}^{2-}|$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{H}_2\text{A}| = |\text{OH}^-| + |\text{A}^{2-}|$$

y si consideramos despreciables  $|\text{H}_3\text{O}^+|$  frente a  $|\text{H}_2\text{A}|$  y  $|\text{OH}^-|$  frente a  $|\text{A}^{2-}|$ , llegamos a la aproximación que habíamos pensado en un principio:

$$|\text{A}^{2-}| = |\text{H}_2\text{A}|$$

Eso permite, que al multiplicar las dos constantes de acidez del anfolito, lleguemos a

$$k_1 k_2 = \frac{|\text{A}^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{H}_2\text{A}|} = |\text{H}_3\text{O}^+|^2$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \sqrt{k_1 k_2} = \sqrt{10^{-4,17} 10^{-11,56}} = 10^{-7,87} \text{ M} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Es decir que, haciendo abstracción de los coeficientes de actividad,  $\text{pH} = 7,87$ .

Comprobación de las aproximaciones

Hay que comprobar que  $|\text{H}_3\text{O}^+|$  es despreciable frente a  $|\text{H}_2\text{A}|$  y  $|\text{OH}^-|$  frente a  $|\text{A}^{2-}|$ . Para ello hay que calcular las concentraciones de todas las especies.

$$|\text{H}_2\text{A}| = \frac{c_1 |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 2,01 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$|\text{HA}^-| = \frac{c_1 k_1 |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 0,09996 = 0,1000 \text{ M}$$

$$|\text{A}^{2-}| = \frac{c_1 k_1 k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 2,01 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$|\text{OH}^-| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = 7,35 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$|\text{Na}^+| = 0,1000 \text{ M}$$

## QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

2.- El 2-3 dimercapto-propanol, conocido como B.A.L. (British Anti-Lewisite) se diseñó inicialmente como antídoto contra los organo-arsenicales utilizados en la guerra química durante el siglo XX. Se ha empleado también como antídoto contra el envenenamiento por otros metales tóxicos como el mercurio. Demuestre, mediante magnitudes condicionales, si el anión del BAL ( $L^{2-}$ ) complejará al Hg(II) al pH estomacal. Para ello:

1) Calcule el valor de la constante condicional del complejo HgL a pH = 2,00.

2) Calcule la concentración de todas las especies que contengan Hg(II) en una disolución preparada mezclando 5,00 mL de nitrato de mercurio(II)  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M, 5,00 mL de BAL  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M y cantidad suficiente de ácido clorhídrico para que, al enrasar a 50 mL, el pH resultante sea 2,00.

### Datos

HgL  $\log \beta = 44,80$

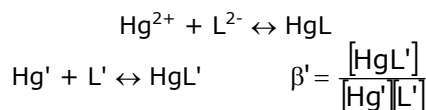
Hg(OH)<sup>+</sup>  $\log \beta_1 = 10,30$       Hg(OH)<sub>2</sub>  $\log \beta_2 = 21,70$

H<sub>2</sub>L/HL<sup>-</sup>/L<sup>2-</sup>  $pK_1 = 8,62$  ;  $pK_2 = 10,57$

H<sub>2</sub>O  $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

1) Calcule el valor de la constante condicional del complejo HgL a pH = 2,00.

### Reacción principal



$$[\text{HgL}'] = [\text{HgL}]$$

$$[\text{Hg}'] = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg(OH)}^+] + [\text{Hg(OH)}_2]$$

$$[\text{L}'] = [\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}]$$

### Coefficientes de reacciones laterales

$$\alpha_{\text{HgL}} = \frac{[\text{HgL}']}{[\text{HgL}]} = 1$$

$$\alpha_{\text{Hg}} = \frac{[\text{Hg}']}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg(OH)}^+] + [\text{Hg(OH)}_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2$$

$$\alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}^{2-}]} = \frac{[\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}]}{[\text{L}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_2 k_1}$$

### Cálculo de $\beta'$

$$\beta' = \frac{[\text{HgL}']}{[\text{Hg}'][\text{L}']} = \frac{[\text{HgL}]\alpha_{\text{HgL}}}{[\text{Hg}^{2+}]\alpha_{\text{Hg}}[\text{L}^{2-}]\alpha_{\text{L}}} = \frac{\beta}{\alpha_{\text{Hg}}\alpha_{\text{L}}}$$

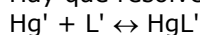
Por lo que dando valores resulta

pH	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	$\alpha_{\text{Hg}}$	$\alpha_{\text{L}}$	$\beta'$
2,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$	1,025	$1,549 \cdot 10^{15}$	$3,97 \cdot 10^{29}$

Por tanto, el anión  $L^{2-}$  complejará al Hg<sup>2+</sup> al pH estomacal

2) Calcule la concentración de todas las especies que contengan Hg(II) en una disolución preparada mezclando 5,00 mL de nitrato de mercurio(II)  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M, 5,00 mL de BAL  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M y cantidad suficiente de ácido clorhídrico para que, al enrasar a 50 mL, el pH resultante sea 2,00.

Hay que resolver el equilibrio



$$C_{\text{Hg}} = [\text{Hg}'] + [\text{HgL}'] = (5,00 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}) / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{\text{L}} = [\text{L}'] + [\text{HgL}'] = (5,00 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}) / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\beta' = \frac{[\text{HgL}']}{[\text{Hg}'][\text{L}']} = 3,97 \cdot 10^{29}$$

Como las concentraciones de Hg' y L' son iguales, se cumple que  $[\text{Hg}'] = [\text{L}']$

Dado el elevado valor de la constante  $\beta'$ , se cumplirá también que  $[\text{HgL}'] = C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}'] \approx C_{\text{Hg}}$

Por consiguiente

## QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

$$\beta' = \frac{[\text{HgL}']}{[\text{Hg}'][\text{L}']} = \frac{C_{\text{Hg}}}{[\text{Hg}']^2} =$$

$$3,97 \cdot 10^{29} = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{[\text{Hg}']^2}$$

$$[\text{Hg}'] = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{3,97 \cdot 10^{29}}} = 1,59 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

Cumpléndose la aproximación supuesta

Las concentraciones de las especies que contienen  $\text{Hg}^{2+}$  son

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg}']}{\alpha_{\text{Hg}}} = \frac{1,59 \cdot 10^{-17}}{1,025} = 1,55 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

$$[\text{HgL}] = [\text{HgL}'] = 1,00 \cdot 10^{-4} - 1,55 \cdot 10^{-17} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})^+] = \beta_1 [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-] = 10^{10,30} \cdot 1,55 \cdot 10^{-17} \cdot 1,00 \cdot 10^{-12} = 3,09 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = \beta_2 [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{21,70} \cdot 1,55 \cdot 10^{-17} \cdot 1,00 \cdot 10^{-24} = 7,76 \cdot 10^{-20} \text{ M}$$

# QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

## SEGUNDA PARTE

1.- Con ayuda de los datos expuestos al final del enunciado:

1) Mediante el cálculo de la correspondiente constante de dismutación, demuestre la estabilidad del yodo en medio ácido.

2) Calcule el potencial eléctrico de una disolución de  $I_2$  0,05000 M a pH 0

En presencia de iones  $Ag^+$ , el yodo dismuta, teniendo lugar la formación de yoduro de plata y de yodato de plata, ambos poco solubles.

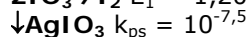
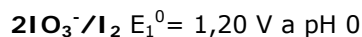
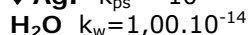
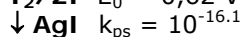
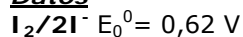
3) Escriba y ajuste la nueva reacción de dismutación.

4) Calcule los potenciales normales de los sistemas implicados en este caso.

5) Demuestre la inestabilidad del  $I_2$  en presencia de iones  $Ag^+$  mediante el cálculo del valor de la constante de dismutación.

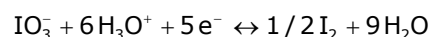
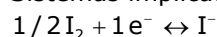
6) Calcule el potencial eléctrico de la disolución resultante al mezclar 50,00 mL de  $I_2$  0,05000 M con 50,00 mL de  $AgNO_3$  0,1000M a pH 0.

### Datos

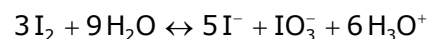


1) Mediante el cálculo de la correspondiente constante de dismutación, demuestre la estabilidad del yodo en medio ácido.

Sistemas implicados:



Reacción red-ox



$$k_d = \frac{|I^-|^5 |IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^3}$$

$$E = 1,20 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^{1/2}}$$

$$E = 0,62 + 0,059 \log \frac{|I_2|^{1/2}}{|I^-|}$$

$$1,20 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^{1/2}} = 0,62 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|I_2|^{5/2}}{|I^-|^5}$$

$$0,62 - 1,20 = \frac{0,059}{5} \log \frac{|I^-|^5 |IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^3} = \log k_d$$

$$\log k_d = (0,62 - 1,20) \frac{5}{0,059} = -49,15$$

$$k_d = 10^{-49,15}$$

Conclusión: El yodo es estable en disolución acuosa

2) Calcule el potencial eléctrico de una disolución de  $I_2$  0,05000 M a pH 0

$$k_d = \frac{|I^-|^5 |IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^3}$$

$$5E = 5 * (1,20) + 5 \frac{0,059}{5} \log \frac{|IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I_2|^{1/2}}$$

$$E = 0,62 + 0,059 \log \frac{|I_2|^{1/2}}{|I^-|}$$

$$6E = 5 * (1,20) + 0,062 + 0,059 \log \frac{|IO_3^-| |H_3O^+|^6}{|I^-|}$$

# QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

$$E = \frac{5 * (1,20) + 0,062}{6} + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{IO}_3^-||\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}^-|}$$

Como la reacción es  $3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$  se cumplirá que  $\frac{[\text{I}^-]}{5} = [\text{IO}_3^-]$

$$E = \frac{5 * (1,20) + 0,062}{6} + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{IO}_3^-||\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}^-|}$$

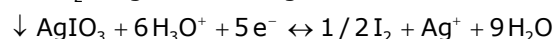
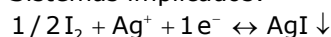
$$E = \frac{5 * (1,20) + 0,062}{6} + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{5}$$

$$E = 1,096 \text{ V}$$

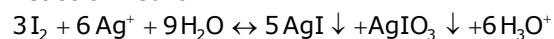
En presencia de iones  $\text{Ag}^+$ , el yodo dismuta, teniendo lugar la formación de yoduro de plata y de yodato de plata, ambos poco solubles.

3) Escriba y ajuste la nueva reacción de dismutación.

Sistemas implicados:



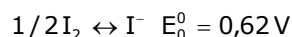
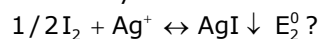
Reacción red-ox



$$K_d = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^3 |\text{Ag}^+|^6}$$

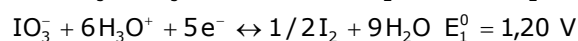
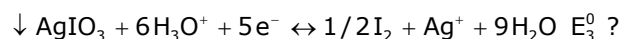
4) Calcule los potenciales normales de los sistemas implicados en este caso.

Ahora hay nuevos sistemas red-ox implicados, cuyos potenciales normales habrá que calcular



$$0,62 + 0,059 \log \frac{|\text{I}_2|^{1/2}}{|\text{I}^-|} = E_2^0 + 0,059 \log |\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|$$

$$E_2^0 = 0,62 + 0,059 \log \frac{|\text{I}_2|^{1/2}}{|\text{I}^-| |\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|} = 0,62 - 0,059 \log k_{ps(\text{AgI})} = 1,57 \text{ V}$$



$$1,20 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{IO}_3^-||\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^{1/2}} = E_3^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|}$$

$$E_3^0 = 1,20 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{IO}_3^-||\text{H}_3\text{O}^+|^6 |\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|}{|\text{I}_2|^{1/2} |\text{H}_3\text{O}^+|^6} = 1,20 - \frac{0,059}{5} \log k_{ps(\text{AgIO}_3)} = 1,11 \text{ V}$$

5) Demuestre la inestabilidad del  $\text{I}_2$  en presencia de iones  $\text{Ag}^+$  mediante el cálculo del valor de la constante de dismutación.

## QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

$$1,11 + \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|} = 1,57 + 0,059 \log |\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+| = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log |\text{I}_2|^{5/2} |\text{Ag}^+|^5$$

$$1,57 - 1,11 = \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^3 |\text{Ag}^+|^6} = \frac{0,059}{5} \log k_d$$

$$k_d = 10^{38,85}$$

Conclusión: El yodo es inestable en presencia de  $\text{Ag}^+$

6) Calcule el potencial eléctrico de la disolución resultante al mezclar 50,00 mL de  $\text{I}_2$  0,05000 M con 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1000M a pH 0.

$$5E = 5 * 1,11 + 5 \frac{0,059}{5} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}{|\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|}$$

$$E = 1,57 + 0,059 \log |\text{I}_2|^{1/2} |\text{Ag}^+|$$

$$6E = 5 * 1,11 + 1,57 + 0,059 \log |\text{H}_3\text{O}^+|^6$$

$$E = 1,19 \text{ V}$$

## QUIMICA ANALITICA I. SEPTIEMBRE 2009. SOLUCIÓN

2.- El wolframato de plata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) es un compuesto insoluble en medio acuoso.

1) Calcule su producto de solubilidad condicional en una disolución cuyo pH está regulado a 8 y contiene  $\text{NH}_3$  en concentración 0,2500 M.

2) Calcule también la solubilidad condicional del  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  en la disolución anterior.

3) A dicha disolución se le añade ahora nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en concentración 0.1000 M. Calcule la solubilidad condicional del  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ .

### Datos

$\text{Ag}_2\text{WO}_4 \downarrow$   $\text{p}K_{\text{ps}} = 10,6$

$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ \log \beta_1 = 3,40$  ;  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \log \beta_2 = 7,40$

$\text{Ag}(\text{OH}) \log \beta_1^* = 2,30$  ;  $\text{Ag}(\text{OH})_2^- \log \beta_2^* = 3,60$  ;  $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} \log \beta_3^* = 4,80$

$\text{H}_2\text{O}$   $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

1) Calcule su producto de solubilidad condicional en una disolución cuyo pH está regulado a 8 y contiene  $\text{NH}_3$  en concentración 0,2500 M.

En magnitudes aparentes:  $\downarrow \text{Ag}_2\text{WO}_4 \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{WO}_4^{2-}$   $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-10,6}$

En magnitudes condicionales  $\downarrow \text{Ag}_2\text{WO}_4 \leftrightarrow 2\text{Ag}' + \text{WO}_4'^-$   $K'_{\text{ps}} = [\text{Ag}']^2 [\text{WO}_4']$

$$\alpha_{\text{WO}_4} = \frac{[\text{WO}_4']}{[\text{WO}_4^{2-}]} = 1$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}']}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{OH})] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] + [\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \alpha_{\text{Ag}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} - 1$$

El  $K'_{\text{ps}}$  valdrá entonces:

$$K'_{\text{ps}} = [\text{Ag}']^2 [\text{WO}_4'] = \alpha_{\text{Ag}}^2 [\text{Ag}^+]^2 [\text{WO}_4^{2-}] = K_{\text{ps}} \alpha_{\text{Ag}}^2$$

A pH = 8,00

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ M y } [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}(\text{OH})} &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = \\ &= 1 + 10^{2,30} * 10^{-6} + 10^{3,60} * 10^{-12} + 10^{4,80} * 10^{-18} = 1,00 \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 1 + 10^{3,40} * 0,02500 + 10^{7,40} * (0,2500)^2 = 1,57 \cdot 10^6$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \alpha_{\text{Ag}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} - 1 = 1,57 \cdot 10^6$$

$$K'_{\text{ps}} = K_{\text{ps}} \alpha_{\text{Ag}}^2 = 10^{-10,6} (1,57 \cdot 10^6)^2 = 61,9$$

El wolframato de plata es soluble en medio amoniacal

2) Calcule también la solubilidad condicional del  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  en la disolución anterior.

$\downarrow \text{Ag}_2\text{WO}_4 \leftrightarrow 2\text{Ag}' + \text{WO}_4'^-$

$$K'_{\text{ps}} = [\text{Ag}']^2 [\text{WO}_4'] = (2S')^2 * S' = 4(S')^3$$

$$S' = \sqrt[3]{\frac{61,9}{4}} = 2,49 \text{ mol/L}$$

3) A dicha disolución se le añade ahora nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en concentración 0.1000 M. Calcule la solubilidad condicional del  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ .

$\downarrow \text{Ag}_2\text{WO}_4 \leftrightarrow 2\text{Ag}' + \text{WO}_4'^-$

$$K'_{\text{ps}} = (2S' + C)^2 * S' = (2S' + 0,100)^2 * S'$$

$$61,9 = 4S'^3 + 0,400S'^2 + S'$$

Salga una ecuación de tercer grado en  $S'$  que habría que resolver