



B4. Calcular l'augment de solubilitat del clorur d'argent quan afegim 0,5 mol d'amoniac a 1 dm<sup>3</sup> de solució saturada de clorur d'argent en equilibri amb el sòlid en excés. Suposem que no hi ha canvi de volum.

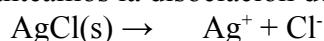
Dades:  $K_s(\text{AgCl}) = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$  ;  $K_i([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$

*Calcular el aumento de solubilidad del cloruro de plata cuando añadimos 0,5 mol de amoniaco a 1 dm<sup>3</sup> de solución saturada de cloruro de plata en equilibrio con el sólido en exceso. Supongamos que no hay cambio de volumen.*

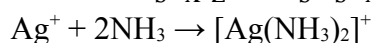
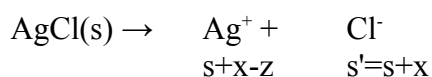
*Resuelto/comentado por opositora, leprofe <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253#p18777>*

Para calcular el aumento calculamos primero la solubilidad antes de añadir amoniaco

Planteamos la disociación de la sal



$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-10}} = 1,326649916 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



Inic  $s \quad 0,5 \quad 0$

Eq  $s+x-z \quad 0,5-2z \quad z$

Se da  $K_i$  de inestabilidad muy baja, lo que realmente indica que el complejo es muy estable, siendo la constante de formación del complejo  $K_f = 1/K_i$

$$K_f = \frac{1}{K_i} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Si hacemos un balance de cargas

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{libre procedente sal}} + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_{\text{en complejo}}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{libre procedente sal}}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \left( 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right)$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps} \left( 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right)}$$

La concentración de  $\text{NH}_3$  a utilizar en esta expresión es la de equilibrio, no simplemente 0,5 M que es la inicial. Podemos poner 0,5 M si se asume:

-Como  $K_f$  es alta y  $K_i < K_{ps}$ , casi todo el  $\text{Ag}^+$  pasa a complejo e irá desplazando el equilibrio de solubilidad ( $x \approx z$ )

-Como  $K_{ps}$  es baja  $x \ll 0,5$ , por lo que  $z \ll 0,5$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-10} \left( 1 + \frac{0,5^2}{6,8 \cdot 10^{-8}} \right)} = 0,025437354 \text{ mol/L}$$

$$s' = s + x \rightarrow x = s' - s = 0,025437354 - 1,326649916 \cdot 10^{-5} = 0,025424087 \text{ mol/L}$$

La aproximación  $x \ll 0,5 \text{ M}$  (es un 5%) es válida

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-10}}{0,025437354} = 6,91895863 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$



$$[[Ag(NH_3)_2]^+] = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{K_i} = \frac{6,91895863 \cdot 10^{-9} \cdot 0,5^2}{6,8 \cdot 10^{-8}} = 0,0254373479 M$$

Las aproximaciones  $x \approx z$  y  $z \ll 0,5 M$  (es un 5%) son válidas

Respondemos explícitamente a la pregunta del aumento de solubilidad, indicando resultado con 3 cifras significativas. Damos aumento absoluto y relativo

$$\Delta s = s' - s = 0,025437354 - 1,326649916 \cdot 10^{-5} = 0,025424087 \approx 0,0254 \text{ mol/L}$$

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{0,025424087}{1,326649916 \cdot 10^{-5}} = 1912,6 \approx 1900 \quad \text{La solubilidad aumenta unas 1900 veces}$$