



## QUÍMICA

3. Dada la pila  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0,00100\text{m})//\text{AgNO}_3(0,00100\text{m}), \text{KCN}(0,004\text{m})/\text{Ag}$  cuya f.e.m. es  $-0,767\text{ V}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , calcular la constante de formación del ión complejo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  despreciando los efectos debidos a los coeficientes de actividad.

### Referencias:

*A TextBook of Physical Chemistry A.W.Adamson, Ejercicio 13-9* <https://books.google.es/books?id=Kco5E-Ls1b4C&pg=PA718&lpg=PA718>

Relacionados: 2006-Castilla-La Mancha-3, 2004-Valencia-2

*No se da el dato, pero hay que saber o asumir que  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{KCN}$  son sales muy solubles.*  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table)  $\text{AgNO}_3$  122 y 733 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$

*Se pide la constante de formación y lógicamente no se dan datos, pero sí hay que saber que es una sal muy estable que se disocia muy poco. Se incluyen algunos valores de referencia*

[http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/Complex\\_Ions\\_Constants.htm](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/Complex_Ions_Constants.htm) y [http://www.ars-chemia.net/Permanent\\_Files/Tables/Formation\\_Constants\\_of\\_Complex\\_Ions.pdf](http://www.ars-chemia.net/Permanent_Files/Tables/Formation_Constants_of_Complex_Ions.pdf) indican ambos  $5,3 \cdot 10^{18}$

[http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/kfcomplejos.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/kfcomplejos.pdf)  $5,6 \cdot 10^{18}$

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Complex\\_Ion\\_Chemistry/The\\_Formation\\_of\\_Complex\\_Ions](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Complex_Ion_Chemistry/The_Formation_of_Complex_Ions) indica valor  $1,1 \cdot 10^{18}$

<http://www.dionex.com/en-us/webdocs/6760-AU-147-IC-Metal-Cyanides-AU71360-EN.pdf> Indica valor  $\text{pK}$  20,5

*Formation Constants of Silver(I) Cyanide Complexes in Equimolar Sodium-Potassium Nitrate Melts* <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100895a020> Indica valor  $1,1 \cdot 10^8$

*Studies of the Properties of Silver Cyanide Complexes*

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.19633210510/abstract> indica potencial asociado a la formación del complejo  $E^\circ = -0,407\text{ V}$

Como el potencial es negativo, la reacción espontánea es la inversa, pero usamos la notación de pila del enunciado, que es ánodo/cátodo, siendo // el puente salino, por lo sabemos que en el ánodo la plata se oxida pasando de estado de oxidación 0 a +1, y en el cátodo la plata se reduce pasando de estado de oxidación +1 a 0.

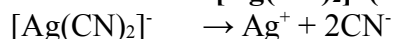
En la notación de la pila se cita  $\text{KCN}$  y sabemos que se va a formar un complejo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  en el cátodo, que podemos plantear incorporarlo en la semirreacción del cátodo o contemplar por separado cómo afecta a las concentraciones, pero hacemos lo primero ya que la concentración de los iones  $\text{CN}^-$  aparece en la notación de la pila.

Planteamos las semirreacciones:

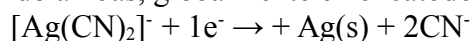
Oxidación:  $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^-$

Reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

Planteamos la formación del complejo, que retirará iones  $\text{Ag}^+$ . Planteamos la disociación, que es la reacción inversa, para sumar reacciones; **eso nos hace desaparecer la concentración de  $\text{Ag}^+$  en el cátodo y no aparece en la reacción global ni en Nernst, pero realmente no hay que usarla explícitamente, hay que saber que al ser el complejo muy estable todos los iones  $\text{Ag}^+$  pasarán a complejo, consumiendo 2 mol  $\text{CN}^-$  or cada mol de complejo formado.. Por ello aunque la notación de pila indique “ $\text{AgNO}_3(0,00100\text{m}), \text{KCN}(0,004\text{m})$ ” realmente se puede pensar cualitativamente como “[ $\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (0,00100\text{ m}), \text{KCN}(0,002\text{ m})$ ”**



Combinando ambas, globalmente en el cátodo





La reacción global:  $\text{Ag(s)} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Ag(s)} + 2\text{CN}^-$

Como las concentraciones no son 1 M, utilizamos la ecuación de Nernst. Se indica despreciar los efectos debidos a coeficientes de actividad, luego asumimos que actividades son igual a las concentraciones, y como están muy diluidas, que concentración molar (enunciado usa m y no M), es igual a la concentración molar.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ag}^+(\text{ánodo pila enunciado})][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+(\text{ánodo pila enunciado})][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}$$

(La obtención del valor 0,05916 comentado en 1995 Cataluña B5)

Para  $n=1$  y considerando el nitrato de plata una sal totalmente disociada, llegamos a

$$-0,767 = E^0 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{0,001 \cdot 0,002^2}{0,001} \Rightarrow E^0 = -1,0863421 \text{ V}$$

Ahora, por definición de la constante de formación, que se da en el cátodo

$$K_f = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+(\text{cátodo del enunciado})][\text{CN}^-]^2} \Rightarrow \frac{[\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = \frac{1}{K_f[\text{Ag}^+(\text{cátodo del enunciado})]}$$

Sustituyendo

$$E = -1,0863421 - 0,05916 \log \frac{[\text{Ag}^+(\text{ánodo pila enunciado})]}{K_f[\text{Ag}^+(\text{cátodo pila enunciado})]}$$

En el equilibrio se tiene que cumplir que  $E=0$ , y **además que las concentraciones de iones plata deben ser iguales en ambas semiceldas, si ambas semiceldas son  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y con la misma concentración, sin la presencia del complejo, el potencial sería nulo.**

$$0 = -1,0863421 + 0,05916 \log K_f \Rightarrow K_f = 10^{\frac{1,0863421}{0,05916}} = 2,31 \cdot 10^{18}$$

Damos resultado con 3 cifras significativas, como los datos del enunciado salvo 0,004 que tiene solamente 1 cifra.

El valor es consistente lo visto en referencias, donde no hay un valor totalmente claro.