



(Enunciado aproximado, no se tiene el original)

1. Una pila galvánica consta de un electrodo de Ag sumergido en una disolución de Ag^+ , cuya concentración es 0,10 M y electrodo de Zn sumergido en una disolución de Zn^{2+} , cuya concentración es 0,10 M. Se establece un puente salino.

Se añade NH_3 en la semicelda con disolución de Ag^+ hasta una concentración 1 M sin variar el volumen. Se mide la ddp indicando 1,12 V.

a) Hallar nueva concentración de Ag^+

b) K_D del complejo Ag - amoniaco

Datos: $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$

$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$

Referencias

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3596&p=17816>

<http://www.personales.ulpgc.es/cling.dip/prob12.html> (problema 4)

<http://www.eii.uva.es/~organica/problemas/pdf/redox.pdf> (problema 15)

Comentarios: en el enunciado recibido inicialmente (aproximado, no oficial) se indicaba que es Zn sumergido en disolución de Ag^+ y no sumergido en disolución de iones Zn^{2+} , que suele ser más habitual. No es a priori imposible que la pila sea así, por ejemplo la pila con un limón no tiene iones del metal disueltos inicialmente. Pero no es posible en este caso, por los potenciales se oxida el Zn a Zn^{2+} , y los electrones liberados no recorrerían el circuito a reducir la plata en la otra semicelda, sino que reducirían los iones de plata de la disolución en contacto con el Zn. Además en estas situaciones utilizando la ecuación de Nernst saldría un potencial inicialmente infinito (ver comentarios en FiQuiPedia a resolución PAU Madrid 2014-Junio-A5)

Enunciado original no indica datos de amoniaco, pero en otros como Castilla-La Mancha 2000 tampoco lo hacía y sí era imprescindible usarlo, por lo que se puede asumir que también se pretendía que se recordase:

$pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$ http://www.chembuddy.com/?left=BATE&right=dissociation_constants

Dado que la plata tiene un potencial de reducción mayor, se reducirá y será el cátodo, y el zinc será el ánodo, siendo las semirreacciones:

Cátodo, reducción: $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$ }x2

Ánodo, oxidación $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Globalmente: $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$ (espontánea)

No son potenciales estándar, ya que las concentraciones no son 1 M. Utilizamos ecuación de

Nernst, asumiendo 25 °C $E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q$ 0,05916 no es dato; ver Cataluña 1994-B5

Para la plata planteamos que cuando se combina con amoniaco se forma el complejo Ag-amoniaco

$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

0,1 1,0 0

0 0,8 0,1

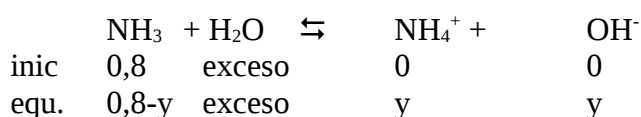
El complejo se disocia mediante un equilibrio

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

inic 0,1 0 0,8-y

equ. 0,1-x x 0,8+2x-y

Planteamos también la disociación del amoniaco, para ver si lo podemos despreciar (sí asumimos despreciable la contribución del producto iónico del agua)



$$K_b = 10^{-pK_b} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-4,75} = \frac{y^2}{0,8-y}$$

Si asumimos $y \ll 0,8$

$$y = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 0,8} = 0,00377 \text{ M}$$

Vemos que es válida la aproximación $y \ll 0,8$ y la de no considerar el efecto del producto iónico.

Como sabemos que el potencial de la pila es 1,12 V

$$1,12 = 1,56 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \Rightarrow 1,12 = 1,56 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,1}{x^2}$$

$$\frac{0,1}{x^2} = 10^{\frac{(1,12-1,56) \cdot 2}{-0,05916}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{0,1}{10^{\frac{(1,12-1,56) \cdot 2}{-0,05916}}}} = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Vemos que $0,8 + 2x - y = 0,8 + 1,15 \cdot 10^{-8} - 0,00377 = 0,7962300115 \text{ M}$

La constante de disociación es

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = \frac{(0,8 + 2x - y)^2 x}{0,1 - x} = \frac{0,7962300115^2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-8}}{(0,1 - 1,15 \cdot 10^{-8})} = 7,2908 \cdot 10^{-8}$$

No ponemos unidades explícitamente a la constante de equilibrio asociada a concentraciones; la constante de equilibrio termodinámica no las tiene, pero esta sí y en este caso serían mol/L.

Si aproximamos sin haber considerado el efecto del amoníaco (constante baja) y el efecto de la disociación (complejo muy estable)

$$K_D \approx \frac{0,8^2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 7,36 \cdot 10^{-8}$$

Si expresamos resultado con 2 cifras significativas como los datos del enunciado, tenemos $7,3 \cdot 10^{-8}$

Valor real: $6,25 \cdot 10^{-8} = 1/1,6 \cdot 10^7$ http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/kfcomplejos.pdf