

Tenim 1 L de dissolució  $c_s = 2 \text{ M}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Afegim una quantitat  $c_p = 0.05$  mols de  $\text{AgCl}$ . Quin és el nombre mínim de mols de  $\text{NaOH}$  cal afegir per a dissoldre totalment el precipitat de  $\text{AgCl}$ ?

Dades:  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.7 \cdot 10^{-10}$ ;  $\beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.6 \cdot 10^7$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Sol.: 1.06 mols de  $\text{NaOH}$

En el punt final de la dissolució  $(\text{Cl}^-) = 0.05$  i encara és vàlid el  $K_{ps}$

$$\rightarrow K_{ps} = (\text{Cl}^-)(\text{Ag}^+) \rightarrow (\text{Ag}^+) = 3.4 \cdot 10^{-9}$$

La resta de  $\text{Ag}$  està en forma  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \Rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = c_p - (\text{Ag}^+)$

$$\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 0.05 - 3.4 \cdot 10^{-9} \approx 0.05$$

Sabent  $(\text{Ag}^+)$  i  $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$  podem determinar  $(\text{NH}_3)$

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{(\text{Ag}^+)(\text{NH}_3)^2} \rightarrow (\text{NH}_3) = 0.9587$$

Un balanç material,  $c_s = (\text{NH}_4^+) + (\text{NH}_3) + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  permet

$$\text{calcular } (\text{NH}_4^+) = 0.9413$$

A partir de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $K_a$  determine  $(\text{H}^+)$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)} \rightarrow (\text{H}^+) = 5.45 \cdot 10^{-10}$$

$$\hookrightarrow (\text{OH}^-) = 1.83 \cdot 10^{-5}$$

Finalment, un balanç de càrrega

$$(\text{Cl}^-) + (\text{NO}_3^-) + (\text{OH}^-) = (\text{Ag}^+) + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{Na}^+$$

permet obtenir  $(\text{Na}^+) = 1.05869 =$  mols de  $\text{NaOH}$  que cal afegir

```
In[60]:= (*SOLUCIÓ EXACTA*)
```

```
In[61]:= sol = Solve[Eliminate[{kw == h * oh,  
ka == nh3 * h / nh4,  
bet == agnh3 / (ag * nh3 ^ 2),  
kps == ag * cl,  
cs = no3,  
cs == nh3 + nh4 + 2 agnh3,  
cp = cl,  
cp == ag + agnh3,  
cl + no3 + oh == h + ag + agnh3 + nh4 + na},  
{ag, agnh3, cl, no3, nh4, nh3, h, oh}], na]
```

```
Out[61]= {{na -> -0.858712}, {na -> 1.05872}}
```

```
In[62]:= Print["mols de NaOH = ", sol[[2, 1, 2]]]
```

```
mols de NaOH = 1.05872
```

1.-Calculeu la solubilitat molar del  $\text{SrF}_2$  en una dissolució tamponada a  $\text{pH}=2$ .

Dades:  $k_a(\text{FH})=7.2 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_{\text{ps}}(\text{SrF}_2)=7.9 \cdot 10^{-10}$ .

Sol:  $s = 0.0035$

$(\text{H}^+)=10^{-2}$ ;  $k_a=(\text{F}^-)(\text{H}^+)/(\text{FH}) \rightarrow (\text{F}^-)=7.2 \cdot 10^{-2}(\text{FH})$

$s = (\text{Sr}^{+2})$ ;

$2s = (\text{F}^-) + (\text{FH})$

$\rightarrow (\text{F}^-)=s/7.4444$

$K_{\text{ps}}=(\text{Sr}^{+2})(\text{F}^-)^2 = s (s/7.4444)^2 \rightarrow s = 0.0035 \text{ M}$

## Problema adicional tema solubilitat

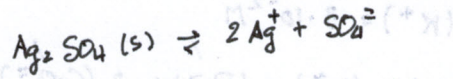
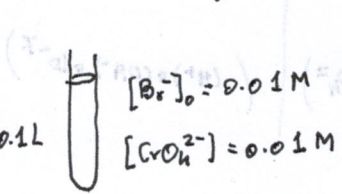
Tenim 100 mL d'una dissolució simultàniament 0.01M en KBr i també 0.01 M de  $K_2CrO_4$ . Sabent els valors dels productes de solubilitat següents:

$$K_{ps}(Ag_2SO_4)=1.7 \cdot 10^{-5}, \quad K_{ps}(AgBr)=5 \cdot 10^{-13}, \quad K_{ps}(Ag_2CrO_4)=1.1 \cdot 10^{-12}$$

Indiqueu que passa a mesura que afegim lentament  $Ag_2SO_4$  (s) a la dissolució anterior fins una quantitat total de  $5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $Ag_2SO_4$  (s). Calculeu totes les concentracions dels ions quan s'ha afegit la totalitat de mols de  $Ag_2SO_4$  (s). Considereu que el pH de la dissolució en aquest punt final és pH=7.

$$\text{Sol: } (K^+)=0.03, (Ag^+)=0.02489, (Br^-)=2.01 \cdot 10^{-11}; (CrO_4^{2-})=1.776 \cdot 10^{-9}; (SO_4^{2-})=0.02744;$$

s'afegeix  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  a 100 mL d'una dissolució simultàniament  $0.01 \text{ M}$  en  $\text{KBr}$  i  $0.01 \text{ M}$  en  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Sabent que  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.7 \cdot 10^{-5}$   $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$  i  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$  Indiquen que passa en afegir lentament fins a  $5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  a la dissolució. El pH de la dissol. és  $\text{pH} = 7$ .



Per a que iniciï la precipitació el  $\text{AgBr}$  en una  $[\text{Br}^-]_0 = 0.01$  cond que

$$5 \cdot 10^{-13} = (\text{Ag}^+) \cdot \frac{[\text{Br}^-]}{10^{-2}} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Per a que iniciï la precipitació el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  amb  $[\text{CrO}_4^{2-}]_0 = 0.01$

$$1.1 \cdot 10^{-12} = (\text{Ag}^+)^2 \cdot \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{10^{-2}} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

La conc.  $(\text{Ag}^+)$  en equilibri amb  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :  $1.7 \cdot 10^{-5} = (\text{Ag}^+)^2 (\text{SO}_4^{2-}) = (2s)^2 s = 4s^3$   
 $\rightarrow s = 0.0162 \rightarrow (\text{Ag}^+) = 0.03239 \text{ M}$

Per tant, en afegir  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  aquest comença a dissoldre's i simultàniament

comença la precipitació del  $\text{AgBr}$

La precipitació quantitativa de l' $\text{AgBr}$  implica que  $(\text{Br}^-) = 10^{-3} (\text{Br}^-)_0 = 10^{-5} \text{ M}$  en aquest moment  $5 \cdot 10^{-13} = (\text{Ag}^+) \cdot 10^{-5} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

$\begin{cases} > 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{no ppta } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \\ < 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{no ppta } \text{Ag}_2\text{SO}_4 \end{cases}$

El  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  inicia la precipitació quan  $(\text{Ag}^+) = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (calculat abans)

$$\rightarrow (\text{Br}^-) = 5 \cdot 10^{-13} / 1.05 \cdot 10^{-5} = 4.76 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

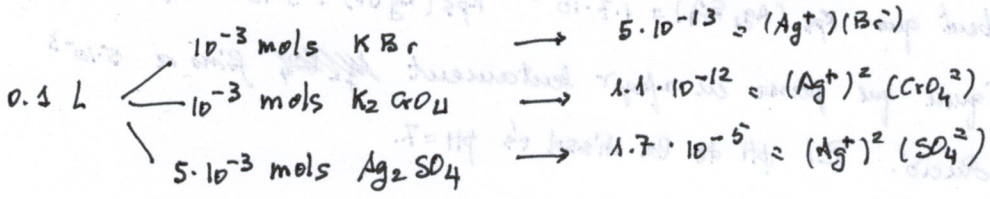
La precipitació quantitativa de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  implica  $(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{10^{-2}}{10^3} = 10^{-5} \text{ M}$

$$\rightarrow 1.1 \cdot 10^{-12} = (\text{Ag}^+)^2 \cdot 10^{-5} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

per tant, el  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  encara no precipita (perquè  $3.3 \cdot 10^{-4} < 3.2 \cdot 10^{-2}$ )

La precipitació completa de  $\text{AgBr}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  en 0.1 L implica  $10^{-3}$  mols  $\left. \begin{array}{l} \text{AgBr} \\ \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \end{array} \right\}$  que suposa el consum de  $3 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}^+$  provinent del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , és a dir, el consum de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Hi ha un excés de  $3.5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sobre 0.1 L que supera la solubilitat de la sal, per tant també hi ha precipitat de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . (no oblidem que afegim  $5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ).  
 .../...

Per calcular les conc. en equilibri



$(\text{K}^+) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$(\text{K}^+) + (\text{Ag}^+) = (\text{Br}^-) + 2(\text{CrO}_4^{2-}) + 2(\text{SO}_4^{2-}) \quad \left( (\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7} \right)$

$\rightarrow 0.03 + (\text{Ag}^+) = 2(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \frac{1.7 \cdot 10^{-5}}{(\text{Ag}^+)^2} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 0.02489$

$(\text{Br}^-) = 2 \cdot 10^{-11}$

$(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.78 \cdot 10^{-9}$

$(\text{SO}_4^{2-}) = 0.0274$

Sol. exacta  $(\text{Ag}^+) = 0.02489$

$(\text{Br}^-) = 2.01 \cdot 10^{-11}$

$(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.776 \cdot 10^{-9}$

$(\text{SO}_4^{2-}) = 0.02744$

$(\text{K}^+) = 0.03$