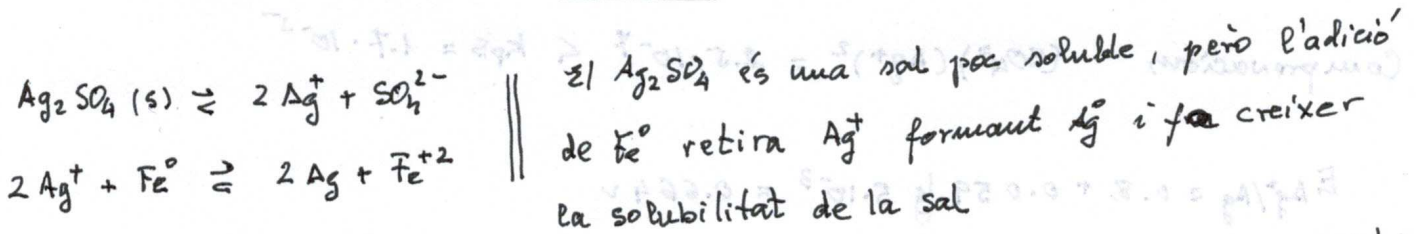


1. Afegim  $10^{-2}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a 1L d'aigua. Tot seguit fem 5 gr. de ferro  $\text{Fe}^0$ . Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt. Dades:  $K_{\text{Ps}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ;  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^0\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$ ;  $P_a(\text{Fe}) = 55.58 \text{ gr/mol.}$



El primer equilibri té una  $K_{\text{Ps}} = 1.7 \cdot 10^{-5}$ . Calculem la  $K$  del segon equilibri:

$$\text{En equilibri: } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0} \Rightarrow 0.8 + 0.059 \lg(\text{Ag}^+) = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg(\text{Fe}^{+2})$$

$$\Rightarrow K = \frac{(\text{Fe}^{+2})}{(\text{Ag}^+)^2} = 10^{42}$$

Els mols totals de  $\text{Ag}(\text{I})$  que hem afegit és el doble que els de sal insoluble. Aquesta plata podria estar en el sòlid  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , com  $\text{Ag}^+$  i com  $\text{Ag}^0$ . En total  $2 \cdot 10^{-2}$  mols.

Els mols de  $\text{Fe}$ :  $5/55.58 = 0.0895 \Rightarrow$  Sobra  $\text{Fe}$  per reduir tota la plata.

Com  $K = 10^{42} \Rightarrow (\text{Fe}^{+2}) \gg (\text{Ag}^+)$ ; el balanç de càrrega  $(\text{Ag}^+) + 2(\text{Fe}^{+2}) = 2(\text{SO}_4^{2-})$

indica que si  $(\text{Ag}^+)$  és rebutjable en front  $(\text{Fe}^{+2})$ , aleshores  $(\text{Fe}^{+2}) \approx (\text{SO}_4^{2-})$

Si s'arriba a dissoldre tot el precipitat  $(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2} \approx (\text{Fe}^{+2})$

$$\rightarrow (\text{Ag}^+) = [10^{-2} \times 10^{-42}]^{1/2} = 10^{-22} \text{ M}; \text{ i, efectivament, } (10^{-22})^2 \times 10^{-2} < K_{\text{Ps}},$$

cosa que confirma la dissolució completa del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

$$\text{Per tant: } (\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2} \text{ M}; (\text{Ag}^+) = 10^{-22} \text{ M}; (\text{Fe}^{+2}) = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Fe}^0 = 0.0895 - 0.01 \text{ mol}$$

$$\text{Ag}^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mols}$$

2. Repetim el problema amb una quantitat menor de ferro metàl·lic:

Afegim  $10^{-2}$  mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a 1L d'aigua. Tot seguit fiquem  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mols de ferro  $\text{Fe}^0$ .

Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt.

Dades:  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ;  $E^{\circ}\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^{\circ}\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$

Si suposem dissolució total  $\Rightarrow (\text{Fe}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\rightarrow (\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-2} - 2 \times 2.5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Comprovacions  $(\text{SO}_4^{2-})(\text{Ag}^+)^2 = 2.5 \cdot 10^{-7} < K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-5}$

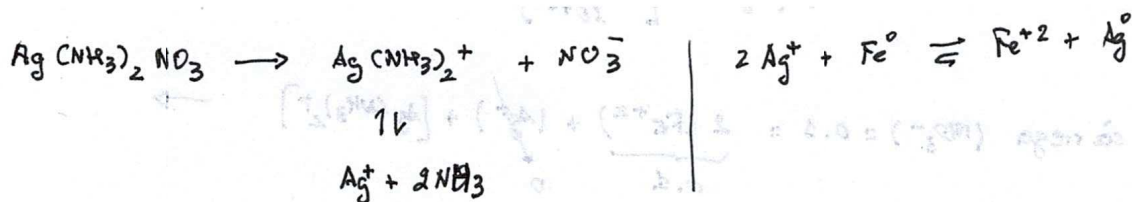
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8 + 0.059 \lg 5 \cdot 10^{-3} = 0.664 \text{ v}$$

En l'instant anterior a la dissolució total de Fe

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg 2.5 \cdot 10^{-3} = -0.516$$

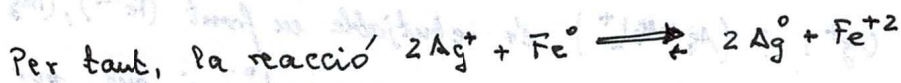
la  $\text{Ag}^+$  continuaria oxidant el  $\text{Fe}^0$  fins fer-lo desaparèixer.

3. Tenim 1L de dissolució de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  0.1 M i afegim 0.5585 gr. de ferro  $\text{Fe}^0$ . Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt. Dades:  $\beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.59 \cdot 10^7$ ;  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^0\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$ ;  $\text{Pa}(\text{Fe}) = 55.58 \text{ gr/mol.}$



La plata començarà a oxidar el  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , si el  $\text{Fe}^0$  no se consumeix s'acplegarà a un equilibri on  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  i.e

$$0.8 + 0.059 \log(\text{Ag}^+) = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow K = \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Ag}^+)^2} = 10^{42}$$



Si suponem que s'ha completat, aleshores:

$$(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-2} \text{ M} \quad \text{i} \quad \text{Ag}^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mols} \quad \text{Fe}^0 = \text{zero mols} \quad \text{i encara}$$

quedaran molts mols de complex. Un balanç de càrrega:

$$(\text{NO}_3^-) = 0.1 = \underbrace{2(\text{Fe}^{2+})}_{0.02} + \underbrace{(\text{Ag}^+)}_0 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \Rightarrow (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.08$$

[Alternativament, també  $\underbrace{(\text{Ag}^+)}_0 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.1 - 2 \cdot 10^{-2} = 0.08$ ]

El balanç material per al  $\text{NH}_3$ :  $2 \cdot 0.1 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot 2 + (\text{NH}_3)$

$$\hookrightarrow (\text{NH}_3) = 2(0.1 - 0.08) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Desde  $1.59 \cdot 10^7 = \frac{0.08}{(\text{Ag}^+)(4 \cdot 10^{-2})^2} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 3.14 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

per tant,  $(\text{Ag}^+) \ll (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$ .

$$\text{A més, } \left. \begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= 0.8 + 0.059 \log 3.14 \cdot 10^{-6} = 0.475 \\ E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} &= -0.44 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} = -0.49 \end{aligned} \right\}$$

per tant, oxidarà tot el  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$



4. Repetim el problema amb una quantitat gran de ferro metàl·lic:

Tenim 1L de dissolució de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  0.1 M i afegim 1 mol  $\text{Fe}^0$ . Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt.

Dades:  $\beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.59 \cdot 10^7$ ;  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^0\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$

Si en lloc de  $10^{-2}$ , afegim 1 mol de  $\text{Fe}$ , com ara el reactiu limitant és  $\text{Ag}^+$  i està en dissolució, assolirem l'equilibri amb  $(\text{Ag}^+) \downarrow \downarrow$

$$K = 10^{42} = \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Ag}^+)^2} \Rightarrow (\text{Fe}^{2+}) \approx \frac{1}{2} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_0 = 0.05 \text{ M}$$

$$\hookrightarrow (\text{Ag}^+) \approx \left[ \frac{0.05}{10^{42}} \right]^{1/2} = 2.23 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$

El balanç de càrrega ( $\text{NO}_3^-$ ) = 0.1 =  $\underbrace{2(\text{Fe}^{2+})}_{0.1} + \underbrace{(\text{Ag}^+)}_0 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \rightarrow$

$\rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \downarrow \downarrow \Rightarrow (\text{NH}_3) \approx 2 \times [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3] = 0.2$

De la  $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{2.23 \cdot 10^{-22} \cdot 0.2^2} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ M}$

$1.59 \cdot 10^7$

Veiem que, efectivament  $(\text{Ag}^+)$  i  $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$  és rebutjable en front  $(\text{Fe}^{2+})$ ,  $(\text{NO}_3^-)$  i els seus valors confirmen que quantitativament  $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}^0$  i que per tant  $(\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{2} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]$ . També que  $(\text{NH}_3) \approx 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]$ .

La solució exacta:

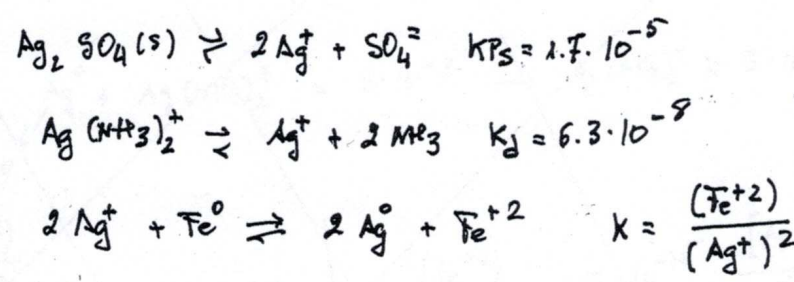
(mathematica)	$(\text{Ag}^+) = 2.236 \cdot 10^{-22}$ $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.422 \cdot 10^{-16}$	$(\text{Fe}^{2+}) = 0.05$ $(\text{NH}_3) = 0.2$
---------------	---	--

5. A 1L de dissolució 0.1 M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  afegim una lletilla de  $\text{NaOH}$ , mesurem el pH i trobem  $\text{pH}=8$ . Aleshores afegim 0.01 mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  i 5 gr. de llimadures de ferro  $\text{Fe}^0$ . Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt.

Dades:  $\beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.59 \cdot 10^7$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ ;  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^0\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$ ;  $\text{Pa}(\text{Fe}) = 55.58 \text{ gr/mol}$ .

Si  $\text{pH}=8$ , desde  $K_b$ :  $(\text{NH}_3) = 10^{-3} (\text{NH}_4^+)$ ;  $(\text{NH}_3)_0 + (\text{NH}_4^+)_0 = 0.1 \rightarrow$

$$\begin{cases} (\text{NH}_3)_0 = 0.00909 \text{ M} \\ (\text{NH}_4^+)_0 = 0.0909 \text{ M} \end{cases}$$



Càlcul  $K$ :  $0.8 + 0.059 \lg (\text{Ag}^+) = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg (\text{Fe}^{+2}) \Rightarrow K = 10^{42}$

Tenim 5 gr de  $\text{Fe}^0 \approx 0.0895$  mols  $\text{Fe}^0$ ; mols de  $\text{Ag}^+$  tot = 0.02

Si suposem que  $K = 10^{42} \approx \infty$

generem 0.02 mols de  $\text{Ag}^0$  i la meitat de  $\text{Fe}^{+2} \Rightarrow (\text{Fe}^{+2}) = 0.01 \text{ M}$  podem

calcular la  $(\text{Ag}^+)$  lliure:  $10^{42} = \frac{0.01}{(\text{Ag}^+)^2} \rightarrow (\text{Ag}^+) = 10^{-22} \text{ M}$

com  $1.7 \cdot 10^{-5} \gg (\text{Ag}^+)^2 (\text{SO}_4^{2-})$  No hi ha  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sòlid  
 $10^{-22} \cdot 0.01$  (valor màxim)  $\Rightarrow (\text{SO}_4^{2-}) = 0.01$

A partir de  $6.3 \cdot 10^{-8} = \frac{10^{-22} (\text{NH}_3)^2}{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}$   $\rightarrow$   $\text{NH}_3 \approx 0.00909$  si no se forma complex  
 $\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.3 \cdot 10^{-19} \text{ M}$   
 en efecte no se forma complex apreciables

Per tant:

$$\begin{aligned} \text{Fe}^0 &= 0.0895 - 0.01 = 0.0795 \text{ mols} \approx 4.44 \text{ gr} \\ (\text{Fe}^{+2}) &= 0.01 \text{ M} \end{aligned} \quad \parallel \quad \begin{aligned} \text{Ag}_2\text{SO}_4 &\text{ no hi ha} \\ (\text{SO}_4^{2-}) &= 0.01 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) &= 1.3 \cdot 10^{-19} \text{ M} \\ (\text{Ag}^+) &= 10^{-22} \text{ M} \end{aligned} \quad \parallel \quad \begin{aligned} (\text{NH}_3) &= 0.00909 \text{ M} \\ (\text{NH}_4^+) &= 0.0909 \text{ M} \end{aligned} \quad \parallel \quad (\text{NO}_3^-) = 0.1 \text{ M} \\ & \parallel \quad (\text{Na}^+) = 0.0909 \text{ M} \end{aligned}$$

6. Repetim el problema amb una quantitat menor de ferro metàl·lic:

A 1L de dissolució 0.1 M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  afegim una lletilla de  $\text{NaOH}$ , mesurem el pH i trobem  $\text{pH}=8$ . Aleshores afegim 0.01 mols de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  i  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mols de llimadures de ferro  $\text{Fe}^0$ . Indiqueu, assolit l'equilibri, la concentració molar dels ions i la massa de cada sòlid no dissolt.

Dades:  $\beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.59 \cdot 10^7$ ;  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ ;  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.8 \text{ v.}$ ;  $E^0\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0 = -0.44 \text{ v.}$

En aquest cas, consumit tot el  $\text{Fe}^0$  i formant  $(\text{Fe}^{+2}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , la concentració de  $(\text{Ag}^+)$  lliure seria: No podem usar la  $K$  atès que no hi ha eq redox (no queda  $\text{Fe}^0$ )

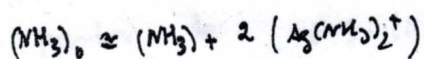
s'hauran format  $5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{Ag}^0$   
queden  $\text{Ag(I)} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Tenim que  $\text{Ag(I)} = 5 \cdot 10^{-3} = (\text{Ag}^+) + (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$

Si suposem que no hi ha sòlid  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en el qual cas  $(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ M}$  i

$$K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-5} \rightarrow (\text{Ag}^+)^2 \cdot 10^{-2} \rightarrow (\text{Ag}^+) < 0.04$$

$$6.3 \cdot 10^{-9} = \frac{(\text{Ag}^+) (\text{NH}_3)^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(\text{Ag}^+)}{5 \cdot 10^{-3} - (\text{Ag}^+)} (\text{NH}_3)^2$$



$$6.3 \cdot 10^{-9} = \frac{[0.099 - \text{com}]^2 [5 \cdot 10^{-3} - \text{com}]}{\text{com}}$$

$$\rightarrow \text{com} = 0.005$$

$$(\text{NH}_3) \approx 0.094 \rightarrow (\text{NH}_4^+) \approx 0.0001$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} \approx 7.97$$