



CEUTA Y MELILLA 2018

EJERCICIO 2

R. ALCARAZ DE LA OSA · J. SÁNCHEZ MAZÓN

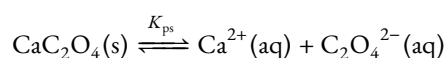
Deducir una expresión general para la variación de la solubilidad del oxalato de calcio con la concentración de protones. De la expresión obtenida calcular la solubilidad a pH 0.00, 2.00 y 7.00.

DATOS: $K_{ps} = 2.6 \times 10^{-9}$, $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$. El producto de solubilidad es referido al oxalato de calcio mientras que las constantes de acidez son las correspondientes al ácido oxálico.

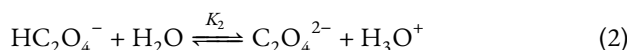
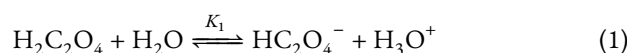
Ejercicio resuelto en el libro Vinagre Jara, F. y Vázquez de Miguel, L. M. (1993). *Fundamentos y problemas de química*. Alianza Universidad Textos.

Solución

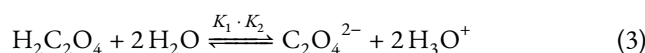
El oxalato de calcio¹ tiene como fórmula CaC_2O_4 y en agua se disocia como



En disolución acuosa el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se protoniza² y tendremos todas las especies:



Sumando ambas ecuaciones:



La SOLUBILIDAD³, S , será la suma de la concentración de todas sus especies:

$$S = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (4)$$

El PRODUCTO DE SOLUBILIDAD puede calcularse como:

$$K_{ps} = S \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{S}$$

De (3) tenemos

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}$$

y de (2) tenemos:

$$K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2}$$

Sustituyendo en (4):

$$\begin{aligned} S &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1 \right) \\ &= \frac{K_{ps}}{S} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1 \right) \end{aligned}$$

Por lo que la expresión general de la variación de la solubilidad es:

$$S = \sqrt{K_{ps} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1 \right)} \quad (5)$$

¹ PIN: etanodiato de calcio, derivado del ácido oxálico (etanodioico): $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

² Adición de un protón (H^+) a un átomo, molécula o ion, formando un ácido conjugado.

³ Capacidad de una sustancia (solute) de disolverse en otra (disolvente).

pH = 0.00

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$$

Sustituyendo en (5):

$$S = 0.027 \text{ M}$$

pH = 2.00

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ M}$$

Sustituyendo en (5):

$$S = 6.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

pH = 7.00

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

Sustituyendo en (5):

$$S = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

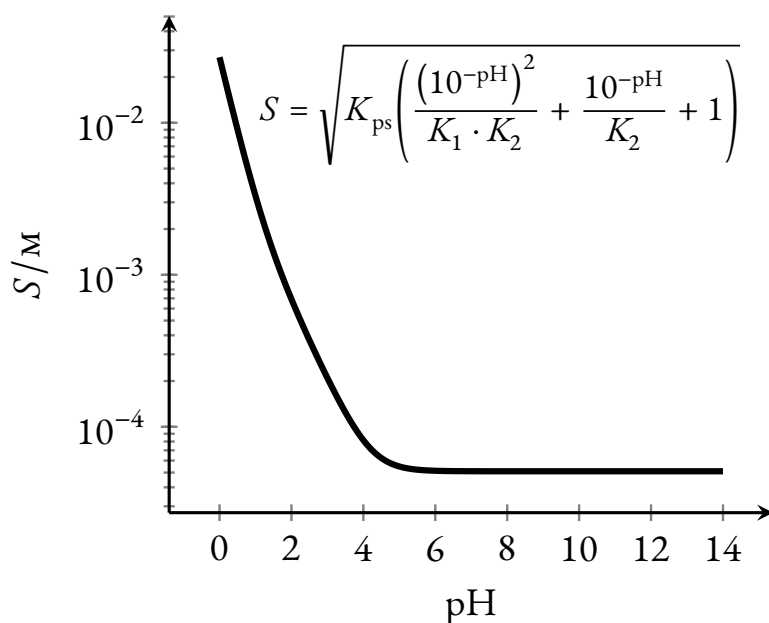


Figura 1: Como se puede comprobar, la solubilidad, S , disminuye al aumentar el pH, pues, según el **PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER**, la disminución de la concentración de protones favorece la producción de iones oxalato, lo que provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad.

Observar también que en la expresión (5) cada uno de los sumandos del paréntesis da la concentración de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, respectivamente, de tal manera que para $\text{pH} < \text{p}K_1$ es significativa la contribución del primer sumando, para $\text{p}K_1 < \text{pH} < \text{p}K_2$ predomina la contribución del segundo sumando y para $\text{pH} > \text{p}K_2$ el valor del tercer sumando es el mayor de los tres.

pH	ESPECIE PREDOMINANTE
$\text{pH} < \text{p}K_1$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{p}K_1 < \text{pH} < \text{p}K_2$	HC_2O_4^-
$\text{pH} > \text{p}K_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$