



# CASTILLA Y LEÓN 2024

## EJERCICIO E1

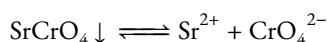
DAVID MOLDES PLAZA (@DAVIIDMPB)

El cromato de estroncio tiene un  $K_{ps} = 3.6 \times 10^{-5}$ . Calcular la concentración de los iones estroncio en una disolución en equilibrio con el cromato de estroncio para un pH de 2.

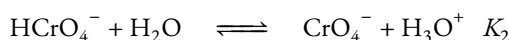
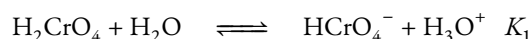
Datos:  $K_1 = 0.18$ ;  $K_2 = 3.3 \times 10^{-6}$ .

### Solución

El EQUILIBRIO de SOLUBILIDAD que nos propone el ejercicio es el siguiente:



El enunciado nos da dos constantes de disociación, sin especificar cuáles son las parejas ácido/base que intervienen. Así, debemos asumir que estas serán  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , aunque podríamos decir que el ejercicio no está del todo bien planteado<sup>1</sup>. Aun así, para resolver el problema debemos trabajar con lo que nos dan, por lo que en este caso asumimos que el cromato es una polibase que se puede protonar dos veces, y nos olvidamos de que se transformaría en dicromato (que es lo que pasa). Así, los EQUILIBRIOS INVOLUCRADOS serían:



A partir de aquí, vamos a aplicar el tratamiento de las MAGNITUDES CONDICIONALES para resolver de forma sencilla y elegante el ejercicio. Para ello, hay que percatarse de que, en medio ácido, el cromato no estará como tal, si no que predominarán sus formas ácidas. Esto lo expresamos diciendo que la concentración total de cromato será la suma de cada una de las especies, y lo señalamos con una concentración primada:

$$[\text{CrO}_4]^\prime = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4]$$

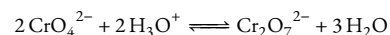
Es decir, el cromato tiene reacciones laterales con los protones del medio de forma que, a medida que se vaya generando, irá reaccionando con estos para formar sus especies protonadas, por tanto la concentración total de la especie es la suma de cada especie ácido/base del sistema<sup>2</sup>.

La manera de cuantificar la magnitud de estas reacciones laterales es a través de los coeficientes de reacciones laterales,  $\alpha_i$ , y no es más que la inversa de la fracción molar para dicha especie. Cuanto mayor sea su valor, nos indicará que dicha especie  $i$  está más como sus otras formas, y no tanto como la que planteamos inicialmente. En el caso del cromato, tendría la siguiente expresión:

$$\alpha_{\text{CrO}_4} = \frac{[\text{CrO}_4]^\prime}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Ejercicio idéntico a [Madrid 2004](#) (resuelto por FiQuiPedia) pero sólo pide a pH = 2. Sin embargo, aquí utilizaremos MAGNITUDES CONDICIONALES (si quieres ver otro ejemplo donde aplicamos este mismo método, echa un vistazo al [ejercicio K1 de País Vasco 2021](#)).

<sup>1</sup> Si se ha estudiado química a nivel universitario, es ampliamente conocido que la especie  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  no se encuentra en disolución acuosa. Multitud de estudios lo han comprobado, aplicando espectroscopía de IR y de rayos X [1], estudiando la termoquímica del proceso [2], así como estudios cinéticos [3]. De hecho, de acuerdo a los estudios, la primera constante de acidez no está ni siquiera bien determinada en la base de la IUPAC. Es por eso que, en medio ácido, la transformación que sufre el cromato no es protonarse, sino dimerizarse y dar la especie dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :



Esto en el laboratorio se observa claramente porque el cromato es de color anaranjado, y el dicromato de color amarillo.

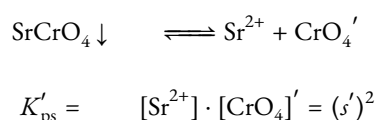
<sup>2</sup> Aquí cabría mencionar que el estroncio también tiene reacciones laterales, pero en su caso con los aniones hidróxido. No obstante, el problema no nos da valores de constantes de formación, y al pH del problema (pH = 2) como la concentración de hidróxidos será tan baja, puede considerarse que no habrá prácticamente reacciones laterales.

Desarrollando, podemos expresar  $\alpha_{\text{CrO}_4}$  en función de la concentración de protones y de las constantes de acidez de los sistemas involucrados:

$$\alpha_{\text{CrO}_4} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$\alpha_{\text{CrO}_4} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 \cdot K_1}$$

Así, en el equilibrio de solubilidad habría que utilizar las magnitudes condicionales, y habría una nueva constante de solubilidad (condicional),  $K'_{\text{ps}}$ :



Sustituyendo la expresión del coeficiente de reacciones laterales, vemos que la constante de equilibrio condicional queda como el producto de la constante de equilibrio original con el coeficiente de reacciones laterales:

$$K'_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4] \cdot \alpha_{\text{CrO}_4} = \alpha_{\text{CrO}_4} \cdot K_{\text{ps}} = \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 \cdot K_1}\right) \cdot K_{\text{ps}}$$

Lo que nos piden es  $[\text{Sr}^{2+}]$ , es decir,  $s'$ . Tomando la raíz cuadrada, despejamos<sup>3</sup>:

$$s' = [\text{Sr}^{2+}] = \sqrt{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 \cdot K_1}\right) \cdot K_{\text{ps}}} = f([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Sustituyendo los valores para  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2}$  y las constantes de equilibrio proporcionadas por el enunciado, se llega a<sup>4</sup>:

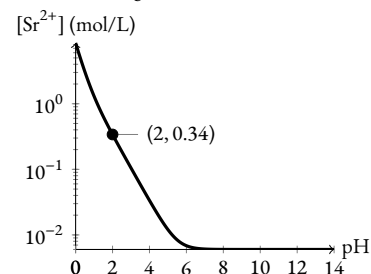
$$[\text{Sr}^{2+}] = 0.34 \text{ mol/L}$$

Lo correcto es expresarlo con dos cifras significativas, pues los valores de las constantes de equilibrio proporcionadas vienen dadas con esa precisión.

## Referencias

- [1] Markus M Hoffmann, John G Darab, and John L Fulton. An infrared and x-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(10):1772–1782, 2001.
- [2] Loren G Hepler. Thermodynamics of aqueous hydrogen chromate and dichromate ions. heats of formation of chromates and dichromates. *Journal of the American Chemical Society*, 80(23):6181–6183, 1958.
- [3] James H Espenson and John R Pladziewicz. Kinetic studies on the hydrogen chromate-dichromate reaction in perchloric acid solutions. *Inorganic Chemistry*, 10(3):634–637, 1971.

<sup>3</sup> De esta forma obtenemos  $[\text{Sr}^{2+}]$  como una función del pH, disminuyendo muy rápidamente a medida que este aumenta (siendo prácticamente cero a partir de  $\text{pH} = 6$ ). Representando en escala logarítmica:



<sup>4</sup> Aquí podíamos hacer la consideración más obvia, y es que si no tuviéramos en cuenta las reacciones laterales y calculáramos la  $[\text{Sr}^{2+}]$  esperada según su constante de producto de solubilidad, tendría un valor mucho menor ( $6.0 \times 10^{-3}$  mol/L). Esto es esperable, puesto que en medio ácido el cromato reacciona, es como si se “retirase”, por lo que, de acuerdo con Le Châtelier, el equilibrio evolucionará para contrarrestar dicha perturbación, provocando que haya más cromato (es decir, solubilizándose más), llegando a que  $s' > 56 \cdot s$ .