



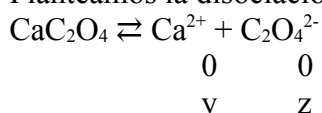
Química

1.- Deducir la expresión general para la variación general de la solubilidad del oxalato de calcio con la concentración de protones. De la expresión obtenida calcule la solubilidad a pH 0; 1; 4 y 7.

Datos $K_s = 2,6 \cdot 10^{-9}$; $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$

Comentado por quimiquilla, opositora y Basilea en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181#p18696>

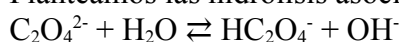
Planteamos la disociación de la solubilidad



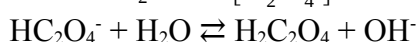
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

La cantidad $y = [\text{Ca}^{2+}]$ proviene de la disolución de la sal, pero la cantidad $z = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ depende de los procesos de hidrólisis, ya que algunos oxalato pasan a hidrógenoxalato y éstos a su vez en ácido oxálico (etanodioico) por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la solubilidad será mayor. En ese proceso de hidrólisis se depende del valor de pH.

Planteamos las hidrólisis asociadas



$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$



$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{OH}^-]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

Planteamos balance de masas $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

Se puede ver cualitativamente como que la cantidad de iones de calcio será la suma de los oxalato iniciales, más la suma de los que han pasado a hidrógenooxalato (que desplazan el equilibrio y generan más iones calcio), más los que han pasado a ácido oxálico (que desplazan el equilibrio y generan más iones calcio). “La suma de lo que “se lleva” $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ del equilibrio de solubilidad”)

De la primera expresión $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$

Por lo que buscamos expresar el balance de masas en función de la concentración de oxalato

De la primera $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{K_w}{K_2} \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]}$

De la segunda $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{K_w}{K_1} \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{OH}^-]}$

Combinándolas en el balance de masas

$$\frac{K_s}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{K_w}{K_2} \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{K_1} \frac{K_w}{K_2} \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{K_s}{1 + \frac{K_w}{K_2} \frac{1}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w^2}{K_1 K_2} \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}}}$$

Como nos piden en función $[\text{H}^+]$ modificamos la expresión ya que $K_w/[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$



Expresamos en función de $[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]}$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}\right)} = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9} (1 + 15625 [H^+] + 264831 [H^+]^2)}$$

Sustituyendo valores y expresando resultados con dos cifras significativas

$$pH=0 \rightarrow [H^+] = 1 \text{ M} \rightarrow [Ca^{2+}] = 0,027 \text{ M}$$

$$pH=2 \rightarrow [H^+] = 10^{-2} \text{ M} \rightarrow [Ca^{2+}] = 0,00069 \text{ M}$$

$$pH=4 \rightarrow [H^+] = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow [Ca^{2+}] = 0,000082 \text{ M}$$

$$pH=7 \rightarrow [H^+] = 10^{-7} \text{ M} \rightarrow [Ca^{2+}] = 0,000055 \text{ M}$$

Según aumenta el pH disminuye la solubilidad; aumenta la cantidad de OH^- y la hidrólisis del oxalato es menor.

Aunque no hay datos de masas atómicas, la solubilidad se puede expresar en g/L usando la masa molar del oxalato (CaC_2O_4) = $40 + 2 \cdot 12 + 4 \cdot 16 = 128 \text{ g/mol}$

Lo usamos para validar el valor a pH neutro, que sería 0,00704 g/L

https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#C

Para el oxalato la solubilidad en $pH=7$ es $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 g}$ de agua a $20^\circ C$, que supone $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$