

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

PRIMERA PARTE

1.- Se toman 40,00 ml de hidrógenocarbonato sódico 0,1200 M y se añaden 0,0960 g de hidróxido sódico sólido, enrasando a 50,00 ml.

1) Determine la concentración total "nominal" o analítica de los dos sistemas ácido-base implicados.

2) ¿Qué reacción química ácido-base tiene lugar al mezclar los reactivos? Calcule su constante de equilibrio.

3) Estime la concentración de las especies químicas mayoritarias en el equilibrio a partir de las cantidades de reactivos mezcladas, ¿cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

4) A partir de lo deducido en 3), ¿cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar, al aplicar a la disolución resultante el procedimiento general sistemático, para determinar la concentración de equilibrio de todas las especies en disolución?

5) Calcule las concentraciones de equilibrio mediante dicho procedimiento sistemático, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

Datos

$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ $\text{pk}_1 = 6,31$; $\text{pk}_2 = 10,25$

H_2O $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

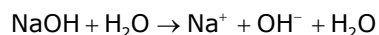
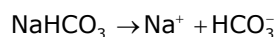
NaOH $P_{\text{mol}} = 40,00$ g/mol

1) Determine la concentración total "nominal" o analítica de los dos sistemas ácido-base implicados.

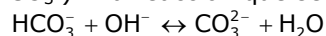
$$\text{Sistema del hidrógenocarbonato sódico} \quad c_1 = \frac{40,00 \cdot 0,1200}{50,00} = 0,09600 \text{ M}$$

$$\text{Sistema del hidróxido sódico} \quad c_2 = \frac{0,0960 / 40,00}{0,05000} = 0,04800 \text{ M}$$

2) ¿Qué reacción química ácido-base tiene lugar al mezclar los reactivos? Calcule su constante de equilibrio.



Al mezclarse HCO_3^- y OH^- se produce una reacción entre ambas especies, ya que una es una base (OH^-) y la otra un ácido (HCO_3^-). La reacción que se produce es:



$$K_r = \frac{|\text{CO}_3^{2-}|}{|\text{HCO}_3^-||\text{OH}^-|} \cdot \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{k_2}{k_w} = \frac{10^{-10,25}}{10^{-14}} = 10^{3,75}$$

3) Estime la concentración de las especies químicas mayoritarias en el equilibrio a partir de las cantidades de reactivos mezcladas, ¿cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

Dado que hay más HCO_3^- que OH^- , éste último se consumirá completamente, transformando parte del HCO_3^- en CO_3^{2-} , por lo que la mezcla se comportará como una DISOLUCIÓN REGULADORA, formada por CO_3^{2-} en concentración $c_1=0,04800$ M y HCO_3^- en concentración $c_2-c_1=0,09600-0,04800=0,04800$ M. La otra especie que se puede calcular directamente es el Na^+ que estará en concentración $0,09600+0,04800 = 0,14400$ M

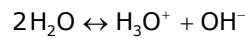
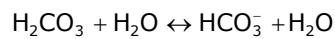
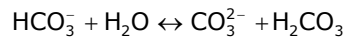
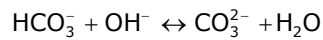
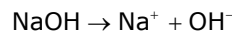
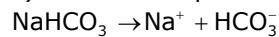
4) A partir de lo deducido en 3), ¿cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar, al aplicar a la disolución resultante el procedimiento general sistemático, para determinar la concentración de equilibrio de todas las especies en disolución?

Puesto que se trata de una disolución reguladora $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, la aproximación consistirá en considerar únicamente ese sistema ácido-base. El pH estará en el entorno del pk del sistema (pk_2), y como la disolución es equimolecular en ambas especies, coincidirá con él. Por tanto $\text{pH} = 10,25$.

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

5) Calcule las concentraciones de equilibrio mediante dicho procedimiento sistemático, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

1) Reacciones químicas ajustadas



2) Especies: Na^+ , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , OH^- : Seis especies

3) ecuaciones matemáticas

3.1) Balances de materia

$$c_1 + c_2 = |\text{Na}^+| = 0,14400 \text{ M}$$

$$c_1 = |\text{H}_2\text{CO}_3| + |\text{HCO}_3^-| + |\text{CO}_3^{2-}| = 0,09600 \text{ M}$$

3.2) Constantes de equilibrio

$$k_1 = \frac{|\text{HCO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{CO}_3|}$$

$$k_2 = \frac{|\text{CO}_3^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HCO}_3^-|}$$

$$k_w = |\text{H}_3\text{O}^+| |\text{OH}^-|$$

3.3) Condición de electroneutralidad

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}|$$

4) N° de incógnitas = N° de ecuaciones. El sistema es resoluble

5) Resolución exacta

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} - c_1 - c_2 + \frac{k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + 2 k_1 k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} \quad \text{Ecuación de cuarto grado}$$

6) Resolución aproximada

Dado que tenemos concentraciones elevadas de CO_3^{2-} y HCO_3^- , podemos considerar únicamente ese sistema ácido base, despreciando $|\text{H}_2\text{CO}_3|$ y no utilizando k_1

$$c_1 = |\text{HCO}_3^-| + |\text{CO}_3^{2-}|$$

Sustituyendo ese balance de materia aproximado, en la condición de electroneutralidad (junto con el del Na^+) se llega a

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + c_1 + c_2 = |\text{OH}^-| + c_1 + |\text{CO}_3^{2-}|$$

$$|\text{CO}_3^{2-}| = c_2 + |\text{H}_3\text{O}^+| - |\text{OH}^-|$$

y de ahí

$$|\text{HCO}_3^-| = c_1 - |\text{CO}_3^{2-}| = c_1 - c_2 - |\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{OH}^-|$$

que sustituidos en k_2 dan finalmente

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = k_2 \frac{|\text{HCO}_3^-|}{|\text{CO}_3^{2-}|} = k_2 \frac{c_1 - c_2 - |\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{OH}^-|}{c_2 + |\text{H}_3\text{O}^+| - |\text{OH}^-|}$$

y si despreciamos $|\text{H}_3\text{O}^+|$ y $|\text{OH}^-|$, llegamos a

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = k_2 \frac{c_1 - c_2}{c_2} = 10^{-10,25} \frac{0,09600 - 0,04800}{0,04800} = 10^{-10,25} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10,25$$

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

Nótese que habríamos llegado a la misma solución considerando directamente las aproximaciones iniciales, dado que la disolución se comporta como si estuviera preparada con CO_3^{2-} 0,04800 M y HCO_3^- 0,04800 M

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = k_2 \frac{|\text{HCO}_3^-|}{|\text{CO}_3^{2-}|} = 10^{-10,25} \frac{0,04800}{0,04800} = 10^{-10,25} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10,25$$

Comprobación de las aproximaciones

$$|\text{H}_2\text{CO}_3| = \frac{c_1 |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 5,51 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$|\text{HCO}_3^-| = \frac{c_1 k_1 |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 0,04800 \text{ M}$$

$$|\text{CO}_3^{2-}| = \frac{c_1 k_1 k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1 |\text{H}_3\text{O}^+| + k_1 k_2} = 0,04800 \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = 5,62 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$|\text{OH}^-| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$|\text{Na}^+| = c_1 + c_2 = 0,14400 \text{ M}$$

2.- Se dispone de una disolución de FeSO_4 0,05 M y cuyo pH está tamponado a 1,5. A esta disolución se le añade permanganato potásico sólido, KMnO_4 , hasta que su concentración "nominal" inicial es 0,05 M.

1) Calcule la constante de la reacción química redox que tiene lugar.

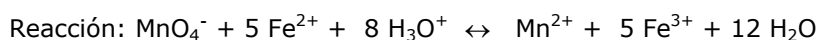
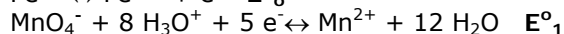
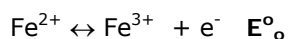
2) A partir de la constante de la reacción redox y de las concentraciones iniciales de reactivos, estime la concentración de los compuestos en el equilibrio.

3) Deduzca la expresión necesaria para calcular el potencial de equilibrio de la disolución y calcule dicho potencial de equilibrio, teniendo en cuenta las concentraciones calculadas en el apartado anterior.

Datos:

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E^\circ_0 = 0,77 \text{ V} \quad ; \quad \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \quad E^\circ_1 = 1,49 \text{ V} \quad ; \quad \text{p}k_w = 14,0$$

1) Calcule la constante de la reacción química redox que tiene lugar.



$$K_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^1 [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

$$E = E^\circ_0 + \frac{0,059}{1} \frac{5}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad ; \quad E = E^\circ_1 + \frac{0,059}{5} \frac{1}{1} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

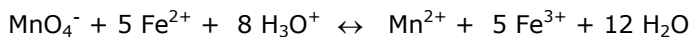
Se igualan las ecuaciones y se reordenan los términos:

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

$$E_1 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$E_1 - E_0 = \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8} \quad ; \quad (E_1 - E_0) \frac{5}{0,059} = \log K_r \Rightarrow K_r = 10^{61,0}$$

2) A partir de la constante de la reacción redox y de las concentraciones iniciales de reactivos, estime la concentración de los compuestos en el equilibrio.



$C_{\text{MnO}_4^-} = 0.05 \text{ M}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.5$ (disolución reguladora)

$K_r \gg 1 \Rightarrow$ la reacción está desplazada hacia los productos

El Fe^{2+} es el reactivo limitante, hay un exceso de MnO_4^- .

Los compuestos de la reacción química reaccionan entre sí según la proporción:

$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{5} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{5}$ luego la concentración de los compuestos mayoritarios en el equilibrio es la siguiente:

$$[\text{MnO}_4^-] = C_{\text{MnO}_4^-} - (C_{\text{Fe}^{2+}} / 5) = 0.04 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.05 \text{ M}$$

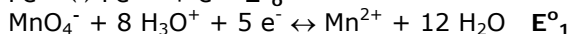
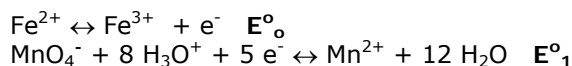
$$[\text{Mn}^{2+}] = (C_{\text{Fe}^{2+}} / 5) = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1.5} \text{ M (regulada)}$$

La concentración de Fe^{2+} en el equilibrio es minoritaria y la podemos calcular a partir de la expresión de $K_r \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-11,64} \text{ M}$.

3) Deduzca la expresión necesaria para calcular el potencial de equilibrio de la disolución y calcule dicho potencial de equilibrio, teniendo en cuenta las concentraciones calculadas en el apartado anterior.

Aplicamos el procedimiento de cálculo de potenciales en equilibrio.



$$E_1 = E_0^{\circ} + \frac{0,059}{1} \frac{5}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{ec.}) \times 1 \quad ; \quad E_2 = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{5} \frac{1}{1} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (\text{ec.}) \times 5$$

$$E_1 = E_0^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \quad ; \quad 5E_2 = 5E_1^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^{40}}{[\text{Mn}^{2+}]^5}$$

El potencial de la disolución es único, $E = E_1 = E_2$, sumamos las ecuaciones:

$$6E = E_0^{\circ} + 5E_1^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \frac{[\text{MnO}_4^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^{40}}{[\text{Mn}^{2+}]^5} \quad , \text{ simplificando:}$$

$$E = \frac{1}{6} \left(E_0^{\circ} + 5E_1^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \frac{[\text{MnO}_4^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^{40}}{[\text{Mn}^{2+}]^5} \right)$$

Teniendo en cuenta el pH y las concentraciones en equilibrio: $E = 1.36 \text{ V}$.

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

SEGUNDA PARTE

1.- En un proceso de obtención de plata a partir de una mena de plomo, se quiere utilizar un complejante H_3Y y se desea conocer si el catión Ag^+ reacciona cuantitativamente con su anión.

1) Calcule la constante condicional del complejo AgY^{2-} a $pH = 10,00$.

2) Calcule la concentración de Ag^+ , Y^{3-} y AgY^{2-} utilizando magnitudes condicionales, si se dispone de una disolución preparada a partir de 10,0 mL de $AgNO_3$ 1,0000 M, 40,0 mL de complejante H_3Y 0,2500 M y 50,0 mL de una disolución reguladora, de manera que el pH final sea 10,00. Considere que los volúmenes son aditivos.

3) Calcule la concentración de las demás especies químicas que contienen plata y el ligando complejante Y^{3-} en esa disolución.

4) ¿Cuál es el porcentaje de plata complejado con Y^{3-} ?

Datos

AgY^{2-} $\log \beta = 7,8$

$Ag(OH)$ $\log \beta_1 = 2,30$, $Ag(OH)_2^-$ $\log \beta_2 = 3,60$, $Ag(OH)_3^{2-}$ $\log \beta_3 = 4,80$

Sistema $H_3Y/H_2Y^-/HY^{2-}/Y^{3-}$ $pK_1 = 8,64$; $pK_2 = 9,67$; $pK_3 = 10,37$

1) Calcule la constante condicional del complejo AgY^{2-} a $pH = 10,00$.

Reacción principal: $Ag^+ + Y^{3-} \leftrightarrow AgY^{2-}$, $pH=10$

$[AgY'] = [AgY^{2-}]$

$[Ag'] = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(OH)_2^-] + [Ag(OH)_3^{2-}]$

$[Y'] = [Y^{3-}] + [HY^{2-}] + [H_2Y^-] + [H_3Y]$

$$\alpha_{AgY} = \frac{[AgY']}{[AgY^{2-}]} = 1$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag']}{[Ag^+]} = \frac{[Ag] + [Ag(OH)] + [Ag(OH)_2^-] + [Ag(OH)_3^{2-}]}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 = 1.020$$

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y^{3-}]} = \frac{[Y^{3-}] + [HY^{2-}] + [H_2Y^-] + [H_3Y]}{[Y^{3-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{k_3} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_3k_2} + \frac{[H_3O^+]^3}{k_3k_2k_1} = 4,49$$

Cálculo β' :
$$\beta' = \frac{[AgY']}{[Ag'][Y']} = \frac{[AgY^{2-}]\alpha_{AgY}}{[Ag^+]\alpha_{Ag}[Y^{3-}]\alpha_Y} = \frac{\beta}{\alpha_{Ag}\alpha_Y} = 10^{7.14}$$

2) Calcule la concentración de Ag^+ , Y^{3-} y AgY^{2-} utilizando magnitudes condicionales, si se dispone de una disolución preparada a partir de 10,0 mL de $AgNO_3$ 1,0000 M, 40,0 mL de complejante H_3Y 0,2500 M y 50,0 mL de una disolución reguladora, de manera que el pH final sea 10,00. Considere que los volúmenes son aditivos.

Es como si sólo se produjera dicho equilibrio, por lo que sólo hay que conocer las concentraciones de 3 especies, para lo que se necesitan únicamente 3 ecuaciones:

$$C_M = [Ag'] + [AgY'] = 10,0 \times 1,0000/100,0 = 0,100 \text{ M}$$

$$C_Y = [Y'] + [AgY'] = 40,0 \times 0,2500/100,0 = 0,100 \text{ M}$$

$$\beta' = [AgY']/[Ag'][Y']$$

Al igualar C_M y C_Y resulta que $[Ag'] = [Y']$ y queda una de ecuación de 2º grado: $\beta' [Y']^2 + [Y'] - C_Y = 0$.

$$[Ag'] = [Y'] = 8.51 \cdot 10^{-5} \text{ M} , [AgY'] = 0.100 \text{ M}$$

A partir de las concentraciones analíticas (primadas) se encuentran las concentraciones en equilibrio.

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

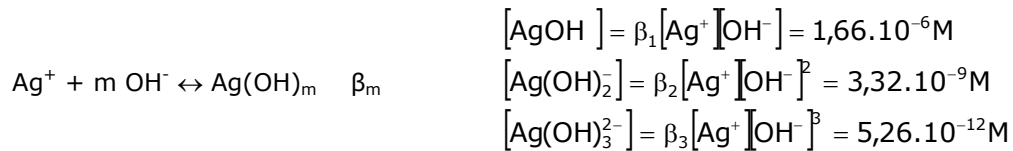
$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}']}{\alpha_{\text{Ag}}} = 8,34 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Y}^{3-}] = \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y}}} = 1,90 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{AgY}^{2-}] = [\text{AgY}'] = 0,100 \text{M}$$

3) Calcule la concentración de las demás especies químicas que contienen plata y el ligando complejante Y^{3-} en esa disolución.

Cálculo de concentraciones de las demás especies que contienen plata y ligando.



Y ahora utilizamos las constantes de acidez del sistema $\text{H}_3\text{Y}/\text{H}_2\text{Y}^-/\text{HY}^{2-}/\text{Y}^{3-}$

$$[\text{HY}^{2-}] = \frac{[\text{Y}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{k_3} = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{Y}^-] = \frac{[\text{HY}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{k_2} = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{Y}] = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{k_1} = 9,08 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

4) ¿Cuál es el porcentaje de plata complejado con Y^{3-} ?

Cálculo del porcentaje de plata complejado con el ligando.

$$\% \text{Ag}^+ \text{ complejado} = \frac{[\text{AgY}']}{C_{\text{Ag}}} \times 100 = 100 \%$$

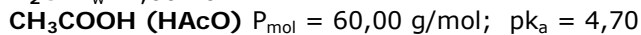
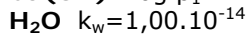
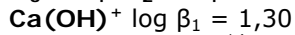
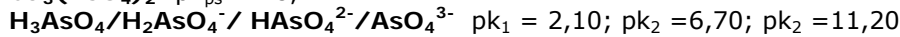
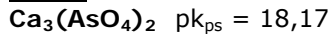
QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

2.- El arseniato cálcico ($P_{\text{mol}} = 398,07 \text{ g/mol}$) es un compuesto pulverulento, blanco, que se utiliza como herbicida, insecticida, fungicida y antilimaco y que es también un compuesto muy peligroso para la salud (venenoso, carcinogénico, etc.)

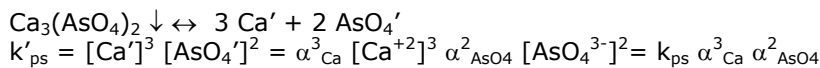
1) Se describe como insoluble en agua, así que calcule la solubilidad del arseniato cálcico en mg/l a $\text{pH}=8,00$ (agua del Canal de Castilla) utilizando magnitudes condicionales.

2) Calcule su solubilidad, utilizando magnitudes condicionales, en una disolución preparada diluyendo vinagre (cuya concentración en HAcO es de $6 \text{ g}/100 \text{ ml}$) al doble con agua. Calcule previamente de forma rápida, el pH aproximado de esta disolución.

Datos



1) Se describe como insoluble en agua, así que calcule la solubilidad del arseniato cálcico en mg/l a $\text{pH}=8,00$ (agua del Canal de Castilla) utilizando magnitudes condicionales.



Los coeficientes de reacciones laterales serán:

$$\alpha_{\text{Ca}} = \frac{[\text{Ca}']}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{OH})^+]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{Ca}(\text{OH})^+]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-]$$

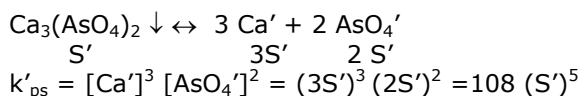
$$\alpha_{\text{AsO}_4} = \frac{[\text{AsO}_4']}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = 1 + \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{AsO}_4^{3-}]}$$

$$\alpha_{\text{AsO}_4} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_3 K_2 K_1}$$

Dando valores:

	pH = 8,00
α_{AsO_4}	$1,67 \cdot 10^3$
α_{Ca}	1,00
K'_{ps}	$1,88 \cdot 10^{-12}$

La solubilidad condicional será



$$S' = \sqrt[5]{\frac{K'_{\text{ps}}}{108}} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 1,77 \cdot 10^{-3} * 398,07 * 10^3 = 704,6 \text{ mg/l}$$

2) Calcule su solubilidad, utilizando magnitudes condicionales, en una disolución preparada diluyendo vinagre (cuya concentración en HAcO es de $6 \text{ g}/100 \text{ ml}$) al doble con agua. Calcule previamente de forma rápida, el pH aproximado de esta disolución.

El ácido acético es un ácido débil de $pK_a=4,70$, luego de forma aproximada

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a} \quad \text{ó} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log c_a)$$

Ya que diluimos al doble el vinagre, la concentración final de HAcO será la mitad de la concentración del HAcO en el vinagre:

QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2010. SOLUCIÓN

$$c_a = \frac{1}{2} \left(\frac{6/60}{0,1} \right) = 0,50 \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \sqrt{10^{-4,7} \cdot 0,50} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,50$$

Dando valores:

	p H = 2,50
α_{PO_4}	$1.11 \cdot 10^{13}$
α_{Ca}	1.00
k'_{ps}	$8,34 \cdot 10^7$

$$S' = \sqrt[5]{\frac{k'_{\text{ps}}}{108}} = 15,1 \text{ M} = 15,1 \cdot 398,07 \cdot 10^3 = 5,99 \cdot 10^6 \text{ mg/l} = 5,99 \text{ kg/l}$$

¡Obsérvese que el arseniato cálcico tiene una solubilidad elevadísima al pH del vinagre diluido!