

Solución:

En primer lugar se calcula la diferencia entre la Ecuación 7B-1 para Ca^{2+} y la 7B-2 para Ca^{2+} en presencia de Mg^{2+} . Para simplificar, el subíndice «ESI» se ha eliminado en la siguiente ecuación.

$$E^{(2)} - E^{(1)} = 0,0295 \log \left[\frac{a_{\text{Ca}}^{(2)}}{a_{\text{Ca}}^{(1)}} + k_{\text{Ca, Mg}} \left(\frac{a_{\text{Mg}}}{a_{\text{Ca}}} \right) \right]$$

El valor del ESI medido depende de la actividad de los iones. Sin embargo, dado que las concentraciones se miden diariamente, hacemos los cálculos con las concentraciones de los

Concentraciones $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ (mM)	Potencial versus referencia (mV)
0,10, 0	-353,0
0,10, 10	-341,8
0,10, 50	-326,4
0,10, 100	-318,3

los iones. Para una fuerza iónica constante (0,25 M), la proporción entre las actividades iónicas medidas es muy similar a la proporción entre las respectivas concentraciones iónicas. En nuestro experimento, $a_{\text{Ca}}^{(1)} = a_{\text{Ca}}^{(2)}$, y

$$\Delta E = E^{(2)} - E^{(1)} = 0,0295 \log \left\{ 1 + k_{\text{Ca, Mg}} \cdot \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \right\}$$

Reagrupando y tomando antilogaritmos en ambos lados obtenemos:

$$10^{\Delta E/0,0295} = 1 + k_{\text{Ca, Mg}} \cdot \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Usando los valores de la tabla, representamos en el eje de abscisas la proporción magnesio-calcio. Véase Figura 7B.1. La pendiente de la gráfica corresponde a $k_{\text{Ca, Mg}}$ y es igual a 0,014 para 0,25 M KCl a 25 °C.

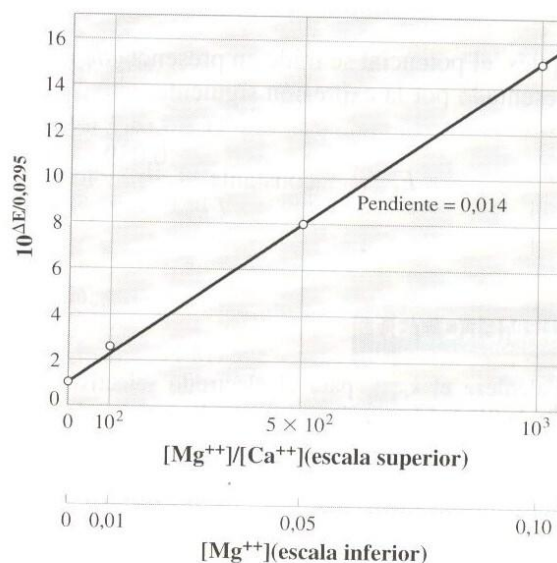


FIGURA 7B.1 ▶
Gráfica para calcular el
coeficiente de selectividad $k_{\text{Ca, Mg}}$.

Ésta es la gráfica de

$$10^{\Delta E/0,0295} \text{ versus } [\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$$

Los datos corresponden a la Tabla 7B.1. La pendiente, para el valor 0,014, representa el coeficiente de selectividad.