$\boxed{\text{PROBLEMA Nº4 PRÁCTICO MADRID 2015 (3ª versión: cálculo exacto)}}$

Las constantes K_{A1} y K_{A2} de un ácido son 10^{-5} y 10^{-8}, respectivamente. Si se valoran 50 cm³ de la disolución 0,1M de este ácido con hidróxido de sodio 0,1M. Calcular y representar gráficamente el pH en función del volumen de NaOH añadido, cuando se adicionan 0, 25, 45, 50, 55, 75, 100 y 105 cm³ de NaOH.

Solución:

$\boxed{\text{PRIMER PUNTO } V_{NaOH} = 0}$

$$H_2A + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} HA^- + H_3O^+ \qquad K_1 = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}$$

$[\,]_{eq}$: $C_A - x$ — $x - y$ $x+y+z$

$$HA^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} A^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$$

$[\,]_{eq}$: $x-y$ — y $x+y+z$

$$H_2O + H_2O \xrightleftharpoons{K_w = 10^{-14}} OH^- + H_3O^+ \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$[\,]_{eq}$: — — z $x+y+z$

• Balance de materia: la concentración inicial de ácido se reparte entre todas las especies (en equilibrio) H_2A, A^-, HA^-: $\underline{C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]}$

Comprobamos: $C_A = \underbrace{C_A - \cancel{x}}_{[H_2A]} + \underbrace{\cancel{x} - \cancel{y}}_{[HA^-]} + \underbrace{\cancel{y}}_{[A^{2-}]}$

• Balance de cargas: la disolución es neutra, la concentración de las cargas positivas debe ser igual a la de negativas:

$\underline{[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]}$. Comprobamos: $\underbrace{x+y+z}_{[H_3O^+]} = \underbrace{x - \cancel{y}}_{[HA^-]} + \underbrace{\cancel{2}y}_{2[A^{2-}]} + \underbrace{z}_{[OH^-]}$

• Escribimos el balance de cargas en función de $[H_3O^+]$ y de $[H_2A]$:

$$[HA^-] = \frac{K_1[H_2A]}{[H_3O^+]} \; ; \; [A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H_3O^+]} = \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \; ; \; [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en el balance de cargas queda: $[H_3O^+] = \frac{K_1[H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{2K_1K_2[H_2A]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$

$$\boxed{[H_3O^+] = \frac{K_1[H_3O^+] + 2K_1K_2}{[H_3O^+]^2} \cdot [H_2A] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

• Ahora sustituimos las expresiones de $[HA^-]$ y $[A^{2-}]$ en el balance de materia: $C_A = [H_2A] + \frac{K_1[H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2[H_2A]}{[H_3O^+]^2}$ ∴

$$\therefore [H_2A] = C_A\left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2}\right)^{-1} = C_A\left(\frac{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2}{[H_3O^+]^2}\right)^{-1} \therefore$$

$$\therefore \boxed{[H_2A] = \frac{C_A[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2}}$$

• Sustituimos esta última expresión en la de balance de cargas:

$$[H_3O^+] = \frac{K_1[H_3O^+] + 2K_1K_2}{\cancel{[H_3O^+]^2}} \cdot \frac{C_A\cancel{[H_3O^+]^2}}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} =$$

$$= \frac{C_AK_1[H_3O^+]^2 + 2K_1K_2C_A[H_3O^+] + K_w[H_3O^+]^2 + K_1K_w[H_3O^+] + K_1K_2K_w}{[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + K_1K_2[H_3O^+]}$$

Pasando el denominador al 1er miembro:

$$[H_3O^+]^4 + K_1[H_3O^+]^3 + K_1K_2[H_3O^+]^2 = C_AK_1[H_3O^+]^2 + 2K_1K_2C_A[H_3O^+] + K_w[H_3O^+]^2 + K_1K_w[H_3O^+] + K_1K_2K_w$$

Ordenando esta ecuación finalmente queda:

$$\boxed{[H_3O^+]^4 + K_1[H_3O^+]^3 + [K_1K_2 - (C_AK_1 + K_w)][H_3O^+]^2 - [K_1(2C_AK_2 + K_w)][H_3O^+] - K_1K_2K_w = 0}$$

Sustituyendo datos: $K_1 = 10^{-5}$; $K_2 = 10^{-9}$; $C_A = 0{,}1M$; $K_w = 10^{-14}$ y resolviendo se llega a: $[H_3O^+] = 9{,}95014 \cdot 10^{-4} M$ ∴

$$\therefore pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 9{,}95014 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \boxed{pH = 3{,}00217}$$