Valencia 2005

**5.** Calcular el pH resultante de agregar 2mL de HCl 0'1M a 500 mL de una disolución 2 M de ~~bicarbonato~~ hidrogenocarbonato sódico (IUPAC) en agua, sabiendo que pKa del ácido carbónico es 6,4 mientras que el pKa del ión ~~bicarbonato~~ hidrogenocarbonato es 10,3.

Datos: $[NaHCO_3(2M)\ 500mL] + [HCl(0,1M)\cdot 2mL] \rightarrow pH\ ?$

$pKa_1 = 6,4$ / $pKa_2 = 10,3$

Reacciones de disociación:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad Ka_1$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad Ka_2$$
$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow Ka_1 \cdot Ka_2$$

$$Ka_1 \cdot Ka_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]^2}{[H_2CO_3]} \rightarrow |H^+| = \sqrt{\frac{Ka_1 Ka_2 \cdot [H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}]}}$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}\left(pKa_1 + pKa_2 + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}\right)} \quad ec1 \text{ Ecuación general}$$

- Situación antes de añadir el HCl:
  - Balance de masas: $C_0 = Na^+ = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ (ec2)
  - Balance de cargas: $[Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$ (ec3)

Donde $[H^+]$ y $[OH^-]$ son despreciables y $[Na^+] = C_0$

Igualamos ec2 y ec3: $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] \Rightarrow \log\frac{|CO_3^{2-}|}{|H_2CO_3|} = 0$$

$$pH = \frac{1}{2}(6,4 + 10,3 + 0) = \underline{8,35}$$

Donde $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$ y $Ka_1 = \frac{|HCO_3^-|\,|H^+|}{[H_2CO_3]}$

$$[H^+] = (Ka_1 \cdot Ka_2)^{1/2}$$

$$C_0 = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \rightarrow [HCO_3^-] = C_0 - 2[CO_3^{2-}] = C_0 - 2[H_2CO_3]$$

$$K_{a_1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = \frac{(C_0 - 2[H_2CO_3]) \cdot (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{1/2}}{[H_2CO_3]}$$

$$\frac{K_{a_1}}{(K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{1/2}} \cdot [H_2CO_3] = C_0 - 2[H_2CO_3]$$

$$\frac{K_{a_1}}{(K_{a_1} K_{a_2})^{1/2}} \cdot [H_2CO_3] + 2[H_2CO_3] = C_0$$

$$[H_2CO_3] = \frac{C_0}{\left(\frac{K_{a_1}}{(K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{1/2}} + 2\right)} = \frac{\frac{2\,mol}{L} \cdot 0'5\,L}{\frac{10^{-6,4}}{(10^{-6,4} \cdot 10^{-10,3})^{1/2}} + 2} = 0,01$$

Después de añadir el HCl (consideramos $\Delta V = 0$)

$$[H_2CO_3] = [H_2CO_3] + \frac{[HCl]}{2} = 0,01 + \frac{0,1 \cdot 0'002\,L / 0'502\,L}{2} = 0,01019\,M$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_1 - \frac{[HCl]}{2} = 0,01 - \frac{0'1 \cdot 0'002\,L / 0'502\,L}{2} = 9,8 \cdot 10^{-3}\,M$$

$$pH = \frac{1}{2}\left(6,4 + 10,3 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{0,01019}\right) = \underline{\underline{8,34}}$$

Varía muy poco el pH. Al añadir HCl disminuye el pH 0,01