



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

*Enunciado original usa ' como separador decimal cuando se debe usar sobre la línea de escritura.*

*Enunciado original usa ión y es ion.*

*Según IUPAC no se debe usar bicarbonato sódico sino hidrógenocarbonato de sodio*

*Comentado por opositora, Basileia, Jal y sleepylavoisier, oskirry en*

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p19680>

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p19738>

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p20095>

<http://www.buscaoposiciones.com/foro/Oposiciones-Profesores-Educacion-Secundaria-Fisica-y-Quimica-fmen-1319093-1751117.htm>

El  $\text{NaHCO}_3$  se disocia completamente, y el hidrógenocarbonato interviene en dos equilibrios: disociación e hidrólisis

En 500 mL 2 M tenemos 1 mol de  $\text{NaHCO}_3$

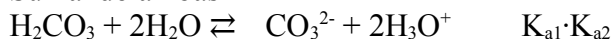
El HCl se disocia completamente, y en 2 mL 0,1 M tenemos 0,0002 mol de HCl

El volumen total es 0,502 L

El pH total final será básico, planteamos equilibrios



Sumando ambas



$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \left( K_{a1} \cdot K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}) = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Cualitativamente se puede ver como la ecuación de Henderson-Hasselbach, donde el pK es la media de ambas, y el logaritmo del cociente de concentraciones está multiplicado por  $\frac{1}{2}$ . Por ello en cierto rango de concentraciones, añadiendo poco HCl, el pH variará poco.

Planteamos balance de masas y de cargas

Calculamos antes de añadir HCl, para luego calcular variaciones

Balance de masa:  $2 = [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

Balance de carga:  $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

>> Asumimos  $[\text{H}_3\text{O}^+], [\text{OH}^-] \ll [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]$  y  $[\text{Na}^+]$  en el balance de carga.

Combinando expresiones:  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$

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

Al añadir HCl en tan poca cantidad, podemos asumir que aumenta la cantidad de ácido y disminuye la cantidad de sal en la misma cantidad (es mismo volumen) y variará poco al ser reguladora.

Calculamos valor inicial de concentraciones, aplicando que  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$  y que por el balance de masas  $2 = 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$



$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = \frac{(2 - 2[H_2CO_3])[H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$[H_2CO_3](K_{a1} + 2[H_3O^+]) = 2[H_3O^+]$$

$$[H_2CO_3] = \frac{2[H_3O^+]}{K_{a1} + 2[H_3O^+]} = \frac{2 \cdot 10^{-8,35}}{10^{-6,4} + 2 \cdot 10^{-8,35}} = 0,02195 \text{ M}$$

$$pH = \frac{1}{2}(6,4 + 10,3 + \log\left(\frac{0,02195 - 0,0002}{0,02195 + 0,0002}\right)) = 8,346 \approx 8,35$$

Con dos cifras significativas el pH no varía