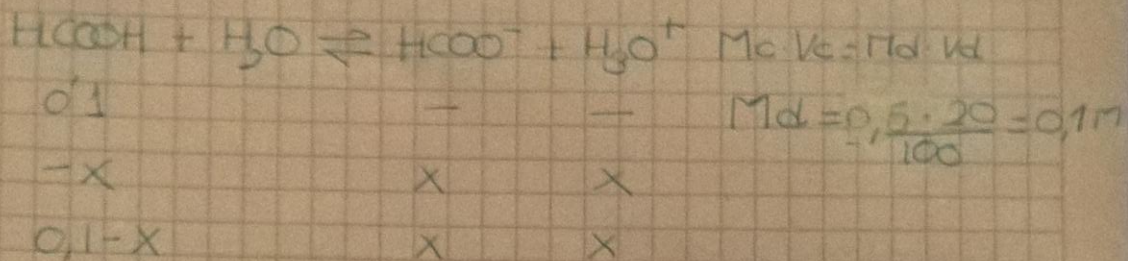


# Ejercicio 3. Valencia 2004

a) Antes de la valoración, sólo tenemos el ácido que es un ácido débil y está parcialmente disociado según el  $\rightleftharpoons$ .



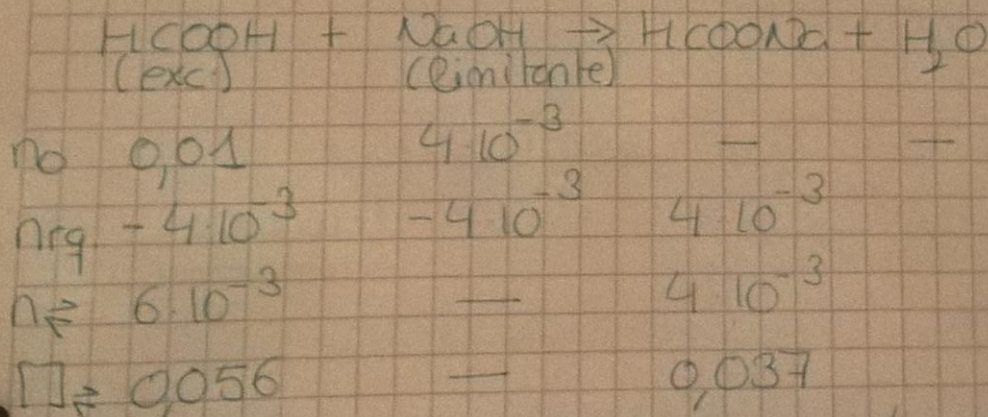
$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87_{11}$$

b) Al añadir 8 mL de NaOH 0,5M-

$$\begin{aligned} n_0(\text{HCOOH}) &= M V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \text{ mol} \\ n_0(\text{NaOH}) &= M V = 0,5 \cdot 0,008 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} n_0(\text{HCOOH}) \\ n_0(\text{NaOH}) \end{aligned}} \right\} V_f = 0,108 \text{ L}$$

La reacción de neutralización es:

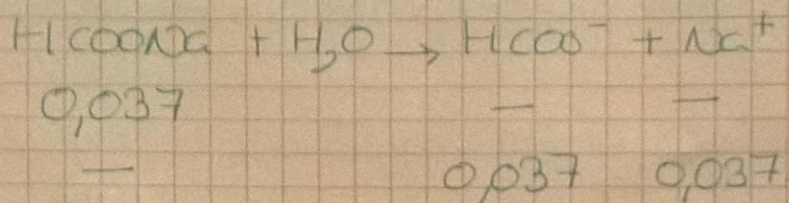


Tenemos una solución  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  y su pH viene dado por la expresión:



$$pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad \text{donde } pK_a = -\log K_a$$

El metanoato sódico es un sal que se disocia en su solución acuosa. Por tanto:



Entonces:

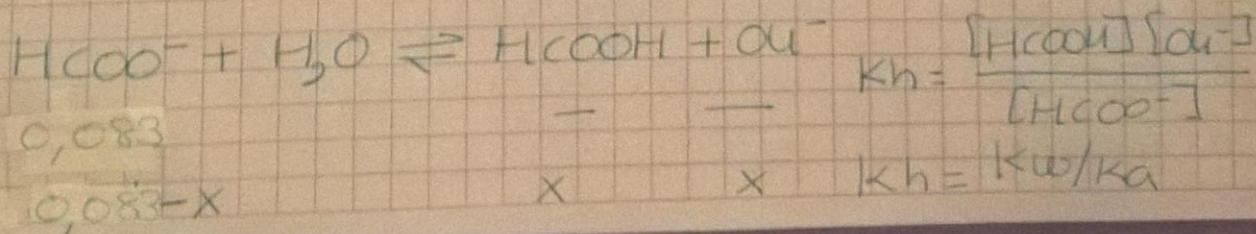
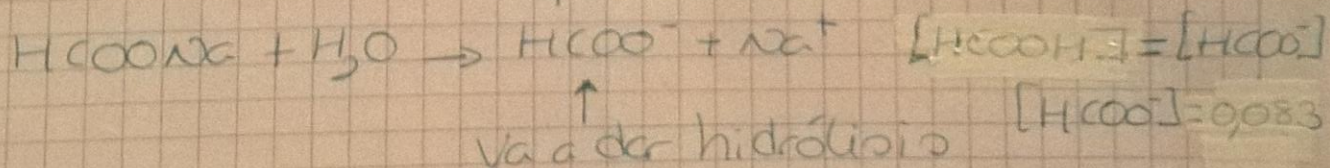
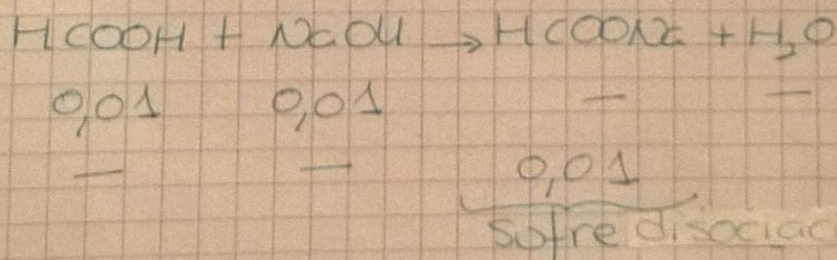
$$pH = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,037}{0,056} = 4,56$$

c) En el punto estequiométrico;  $n(\text{ácido}) = n(\text{base})$ .  
Vamos a calcular el volumen de NaOH que hemos tenido que añadir:

$$M_a \cdot V_a = M_b \cdot V_b \rightarrow V_b = \frac{0,5 \cdot 0,02}{0,5} = 0,02 \text{ L}$$

y el volumen final de la disolución será: 0,12 L.

Ahora tenemos:





$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,083 - x} \Rightarrow 5,56 \cdot 10^{-10} \approx \frac{x^2}{0,083} \rightarrow x = 6,79 \cdot 10^{-6}$$

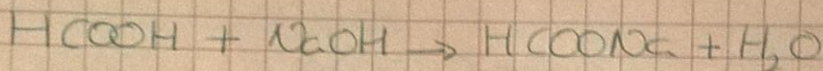
$$[\text{OH}^-] = x = 6,79 \cdot 10^{-6} \rightarrow \text{pOH} = -\log(6,79 \cdot 10^{-6}) = 5,17$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,17 = 8,83$$

d) Al añadir 30 ml de NaOH  $\rightarrow V_p = 130 \text{ mL} = 0,13 \text{ L}$

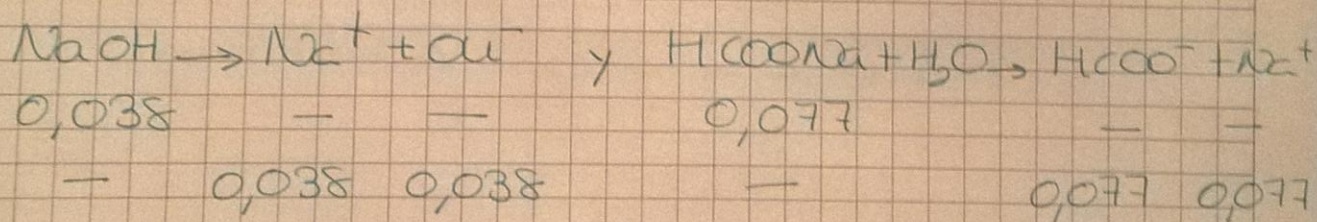
$$n_0(\text{HCOOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Tenemos NaOH} \\ \text{en exceso} \end{array} \right\}$$

$$n_0(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,03 = 0,015$$

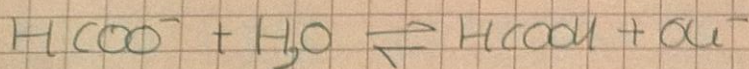


$n_0$	0,01	0,015	—	—
$n_{\text{eq}}$	-0,01	-0,01	0,01	
$n_{\text{f}}$	—	0,005	0,01	
$[\text{f}]$	—	0,038	0,077	

Ahora tenemos un efecto de ion común.



↑  
Sufre hidrólisis



0,077	—	0,038	$\rightarrow$ los que we de NaOH por efecto ion común
-x	x	x	
0,077-x	x	0,038+x	

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{x \cdot (0,038 + x)}{0,077 - x}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} \approx \frac{0,038x + x^2}{0,077}$$

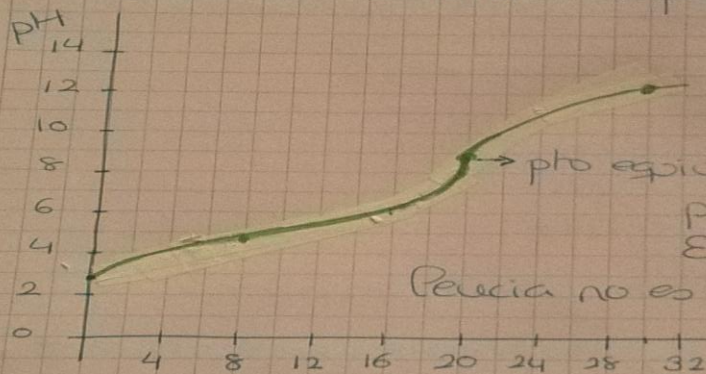
$$x^2 + 0,038x - 4,28 \cdot 10^{-11} = 0 \quad \begin{cases} x_1 = 1,13 \cdot 10^{-9} \\ x_2 = -0,038 \end{cases}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,038 + 1,13 \cdot 10^{-9} = 0,038$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [0,038] = 1,42$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,42 = 12,58$$

Curva de valoración aproximada:



El pH aumenta rápidamente en la parte inicial de la curva, pero con más lentitud cerca del punto de equivalencia.

El pH en el punto de equivalencia no es 7. Depende de la sal resultante.